目　录

第一章　量子论基础

§1.1　经典物理学的困难

19世纪末20世纪初，经典物理学，主要是经典力学、热力学和经典统计物理学、经典电动力学，已经发展得相当完善。比方，速度远小于光速的物体的机械运动遵从牛顿力学规律；电磁现象满足麦克斯韦方程；光的现象有光的波动理论；特别是当时已认识到热辐射和光辐射都是电磁波，还提出了热辐射满足的基尔霍夫(G. Kirchhoff)定律和斯忒藩(J. Stefan)定律，证实黑体辐射场的能量密度与温度的四次方成正比。对于热现象，除了已经有了非常系统的热力学理论外，还有玻耳兹曼、吉布斯等人提出的统计物理学。经典物理学的大厦已经建立得相当完美了。

但是，在和实验进一步对比的过程中，也出现了一些困难，而且这些困难，在经典物理的范畴内是无法解释的。这主要表现在：

1. 黑体辐射*

任何物体总在吸收投射在它身上的辐射。物体吸收的辐射能量与投射到物体上的辐射能之比称为该物体的吸收系数。一般地，物体只吸收投射到它表面上的部分能量，吸收系数小于1。如果一个物体，能吸收投射到它表面上的全部辐射，即其吸收系数为1时，则称这个物体为*绝对黑体*，简称*黑体*。一个开有一个小孔的空腔可近似视为黑体。因为一旦光线通过小孔射入空腔后，就很难再通过小孔反射出来。

* 关于黑体辐射和比热的详细论述可参阅苏汝铿：《统计物理学》，复旦大学出版社，1990. §4.1，§4.2，§4.5，§4.6.

另一方面，由于腔壁具有一定温度，它还会发出热辐射。当空腔和内部的热辐射达到平衡后，实验发现，在频率$\nu \to \nu + \mathrm{d}\nu$之间的辐射能量密度 $\rho_\nu \mathrm{d}\nu$ 只与频率 ν 和绝对温度 T 有关。在不同温度下，ρ_ν 随 ν 的变化曲线如图 1.1.1 所示。实验曲线存在维恩（W. Wien）位移：辐射能量密度按波长分布的最大值 λ_m 与 T 的乘积为常数：

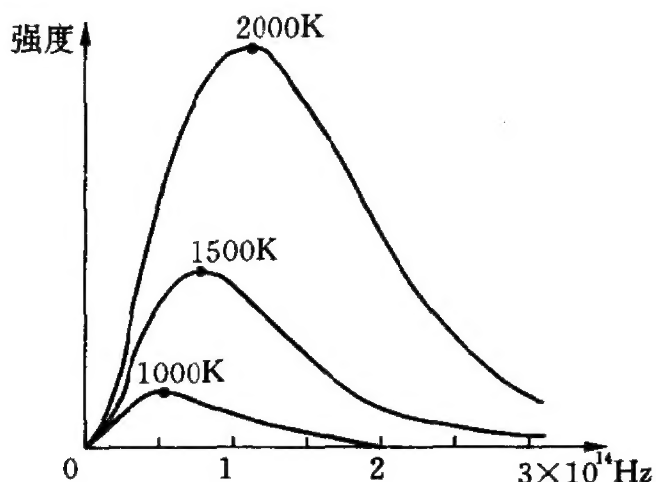


图 1.1.1　黑体辐射

$$\lambda_m T = 0.2898\mathrm{cm} \cdot \mathrm{K} \tag{1.1.1}$$

而且满足

$$E = \int_0^\infty \rho_\nu \mathrm{d}\nu = aT^4 \tag{1.1.2}$$

其中 a 是常数。

但是，利用经典热力学和电动力学，维恩给出的辐射能量密度的经验公式是

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = C_1 \nu^3 \mathrm{e}^{-C_2\nu/T} \mathrm{d}\nu \tag{1.1.3}$$

(1.1.3) 式称为维恩公式，式中 C_1,C_2 是经验参数。与实验结果比较后发现，维恩公式只适用于高频区。

几年后，利用经典统计物理学和电磁理论，瑞利(J. W. Rayleigh) 和金斯(J. H. Jeans) 推导出公式

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT\nu^2 \mathrm{d}\nu \tag{1.1.4}$$

式中 k 是玻耳兹曼常数，c 是光速。(1.1.4) 式称为瑞利－金斯公

式。它只在低频区与实验相符。在高频区，当 $\nu \to \infty$ 时，$\rho_\nu \to \infty$，而且能量密度发散，

$$E = \int_0^\infty \rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3}kT\int_0^\infty \nu^2 \mathrm{d}\nu \to \infty \qquad (1.1.5)$$

这个结果称为紫外灾难。

2. 光 电 效 应

1888 年，赫兹(H. Hertz) 在验证电磁波存在的实验中，发现当用紫外光照到火花隙的负极上时，放电比较容易发生。1897 年汤姆孙(J. J. Thomson) 通过气体放电和阴极射线的研究发现电子后，人们逐渐认识到这种现象是由于紫外光照射到金属表面上，金属 中的电子吸收了光的能量而从金属表面逸出所至。这种逸出的电子称为光电子。对于表面光洁的金属材料，光电效应的实验结果是：

(i) 存在临界频率 ν_0，当入射光的频率 $\nu < \nu_0$ 时，无论光的强度多大，都无光电子逸出。只有在 $\nu \geqslant \nu_0$ 时，即使光的强度较弱，但只要光照到金属表面上，几乎在 10^{-9}s 的极短时间内，就能观测到光电子。

(ii) 出射的光电子的能量只与入射光的频率 ν 有关，而与入射光的强度无关。

(iii) 入射光的强度只影响光电流的强弱，即只影响在单位时间内由单位面积上逸出的光电子的数目。

显 然，这些实验结果，特别是(i) 和(ii)，无法用经典电磁理论解释。因为按经典电动力学，光是电磁波。电磁波的能量决定于它的 强度，即只与电磁波的振幅有关，而与电磁波的频率无关。而要释放光电子，显然需要有足够的能量。

3. 原子的线状光谱

1885 年，巴耳末(J. J. Balmer) 通过对氢的光谱线分析研究后，发现氢原子可见光的光谱线满足经验公式

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R_{\mathrm{H}}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), n = 3,4,5,\cdots \qquad (1.1.6)$$

$\tilde{\nu}$ 为波长的倒数，称为波数。R_H 称为里德伯(J. R. Rydberg) 常数，数值上等于 109677.581cm^{-1}。以后又陆续发现了其他线系，1889年，里德伯把氢的所有谱线归纳为一个里德伯方程，即

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right] = T(n) - T(n') \qquad (1.1.7)$$

式中，$n = 1, 2, 3, \cdots$；对于每一个 n，有 $n' = n+1, n+2, n+3, \cdots$ 构成一个谱线系。$T(n)$ 称为光谱项。由(1.1.7) 式可见，如果光谱中有频率为 ν_1 和 ν_2 的两条谱线，则也有频率为 $\nu_1 + \nu_2$ 及 $|\nu_1 - \nu_2|$ 的谱线。这个结果称为里兹(W. Ritz) 的并合原则。

原子的线状光谱用经典理论也是无法解释的。因为按卢瑟福模型，原子中电子绕原子核运动。这是一种加速运动。但按经典电动力学，加速电荷应不断发出辐射。于是电子不断损失能量。而且，加速电荷发出的辐射的频率是连续分布的，不可能产生线状光谱。此外，按电动力学，若体系发出频率为 ν 的波，则它也可能发出频率为 ν 的整数倍的其他谐波。这个结论也与并合原则不符。

4. 原子的稳定性

原子结构的卢瑟福模型在经典理论中是无法理解的。因为电子既然绕原子核运动，则在这一加速运动过程中，由于辐射能量，必然使电子绕核运动的轨道变小。最后"落到"原子核中去。也就是说，按经典理论，卢瑟福的原子模型是不稳定的。这种原子最后必然坍缩成一团。但是现实世界中原子是稳定的。经典理论无法解释这个实验事实。

5. 比　　热

经典统计物理的比热理论建立在能量均分定理的基础上。在和实验比较后发现，经典的比热理论存在着下述困难：

(i) 固体比热的杜隆 - 珀蒂(Dulong-Petit) 定律

$$C_P \cong C_V = 3R \qquad (1.1.8)$$

只在常温下与实验相符。在极低温下，固体比热服从德拜(P. Debye) T^3 定律：C_P 与 T^3 成正比。

(ii) 不能解释为什么原子中处于束缚态的电子对比热的贡献可以略去。因为按原子模型，原子核外的电子在运动。而按能量均分定理，每个电子运动的平均动能为$\frac{3}{2}kT$，相应的定容比热应为$\frac{3}{2}k$。

(iii) 不能解释为什么绝大部分双原子分子，多原子分子在常温下振动自由度被冻结，对比热没有贡献。

除了当时已出现的这些困难外，1923年发现的康普顿(A. H. Compton)效应，也不能用经典理论解释。实验发现，高频率的X射线被轻元素的电子散射后，散射波的波长随散射角的增大而增大。这个结果也无法用经典理论说明。因为散射过程只涉及入射光与电子之间的能量和动量交换，而按经典理论，电磁波的能量只与振幅有关，而与波长无关，能量、动量的交换不应导致波长的变化。

对于经典物理学的这些困难，19世纪的许多有为的物理学家，其实是早有察觉，忧虑重重的。1859年，气体分子运动论的奠基人之一麦克斯韦，就明确指出了经典比热理论的困难。十年后，他又重复强调了这个困难，并且指出这里存在着一些经典物理根本不可能解释的东西。以后，金斯等人又作过许多讨论。正是麦克斯韦等人的这些真知灼见，使得美国著名物理学家费曼(R. P. Feymann)得以有根据地说："人们经常听说19世纪后期的物理学家认为，他们已经了解了所有有意义的物理规律，因而以后所能作的只是去计算更多的小数位。某个人可能这么说过一次，其他人就争相传抄。但是彻底查阅当时的文献表明，他们所有的人都是对某些问题忧虑重重的。"①正是因为当时这些有为的物理学家们，根本不像有些人所说的那样，躺倒在经典物理学的大厦里恬然自得，以为已经最后解决了一切物理学问题。恰恰相反，他们多年如一日地深入思考着经典物理学的困难，不固步自封，勇于进取，寻找解

① 费曼，莱登，桑兹：《费曼物理学讲义》第一卷，上海科学技术出版社，1978. 第398页。

决这些困难的途径，提出各种新的物理概念和方法，这才会有量子论，继而有量子力学的出现，使人们的视野真正深入到原子世界中去。

§1.2 光量子和普朗克-爱因斯坦关系

经典物理学的许多困难可通过光量子假说解决。早在光量子假说提出前，1900 年，为解决黑体辐射的困难，普朗克提出了能量量子化的观念。他假定黑体相当于一组连续振动的谐振子，振子的能量只能取最小能量单位 ε 的整数倍的值。因此，黑体和辐射场交换能量也只能以 ε 为单位吸收或发射。也就是说，黑体吸收或发射电磁辐射能量的方式是不连续的，只能以发射或吸收"量子"的方式进行。每个量子的能量是

$$\varepsilon = h\nu \tag{1.2.1}$$

重要的是，量子的能量是个与频率 ν 成正比的量，比例常数 h 称为**普朗克常数**。这和过去经典电动力学中电磁波的能量只与振幅有关而与频率无关完全不同。而且能量的吸收和发射是量子化的，这在经典电动力学中是无法理解的。

1905 年，普朗克的量子化概念被爱因斯坦进一步推广。爱因斯坦提出，不仅黑体和辐射场的能量交换是量子化的，而且辐射场本身就由不连续的光量子组成。每一个光量子的能量 ε 与辐射场频率 ν 之间仍满足(1.2.1)式。爱因斯坦的光量子其实就是光子。由于光子以光速运动，根据狭义相对论的质能关系式有

$$\varepsilon^2 = m_0^2c^4 + p^2c^2 \tag{1.2.2}$$

c 是**光速**，m_0 是光子的**静质量**，为零。因此得到光子的能量和动量的关系是

$$\varepsilon = cp \tag{1.2.3}$$

联立(1.2.1)和(1.2.3)式得

$$p = \frac{h\nu}{c}\boldsymbol{n} = \frac{h}{\lambda}\boldsymbol{n} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}\boldsymbol{n} = \hbar\boldsymbol{k} \tag{1.2.4}$$

式中 $\boldsymbol{n}$ 是光子运动方向上的单位向量，$\hbar = h/2\pi = 1.054\ 573 \times 10^{-34}\text{J.s}$

$$\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{n} \tag{1.2.5}$$

是波矢量。公式(1.2.1)和(1.2.4)称为普朗克-爱因斯坦(Planck-Einstein)关系式。

利用普朗克-爱因斯坦关系，可以解释下述实验结果：

1. 黑体辐射

光子可以被物质发射和吸收。黑体向辐射场发射或吸收能量 $h\nu$ 的过程就是发射或吸收光子的过程。因此光子数不守恒。相应地光子的化学势为零。另外，光子是玻色子，自旋 s 为 1。简并度 $g = 2s + 1$ 应等于 3。但由于电磁场存在横波条件，满足一个约束方程，所以实验上光子的自旋简并度 g 应取为 2。在物理上就表现为光子具有两个不同的偏振方向。根据爱因斯坦光量子假说，将辐射场看成是光子气。利用玻色-爱因斯坦分布和(1.2.1)式，可得光子气在频率间隔 $\nu \to \nu + \mathrm{d}\nu$ 中的能量密度是

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{g}{Vh^3}\frac{h\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}4\pi V p^2 \mathrm{d}p \tag{1.2.6}$$

再利用(1.2.3)式，最后得

$$\rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi}{c^3}\frac{h\nu^3}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\mathrm{d}\nu \tag{1.2.7}$$

(1.2.7)式称为普朗克公式。可以证明，普朗克公式给出的场能密度满足斯忒藩-玻耳兹曼定律，的确，由

$$E = \int_0^\infty \rho_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3 \mathrm{d}\nu}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \tag{1.2.8}$$

令 $y=\frac{h\nu}{kT}$，再注意到

$$\int_0^\infty \frac{y^3\mathrm{d}y}{\mathrm{e}^y-1}=\frac{\pi^4}{15}$$

完成(1.2.8)式的积分后可得

$$E=aT^4 \tag{1.2.9}$$

$$a=\frac{8\pi^5k^4}{15c^3h^3} \tag{1.2.10}$$

(1.2.9)式和(1.2.10)式与实验相符。另外，利用普朗克公式可以解释维恩位移律。由(1.2.7)式给出的 ρ_ν 对 ν 的曲线与图 1.1.1 的实验结果相符。

2. 光 电 效 应

当光子照射到金属的表面上时，能量为 $h\nu$ 的光子被电子吸收。根据能量守恒定律，这个能量部分用来克服金属的脱出功，使电子能逸出金属表面；部分变为电子逸出金属后的动能，即有

$$\frac{1}{2}mv^2=h\nu-W_0 \tag{1.2.11}$$

式中 m 是电子质量，v 是电子逸出后的运动速度，W_0 是金属中电子的脱出功。显然，临界频率 ν_0 满足

$$\nu_0=W_0/h \tag{1.2.12}$$

由(1.2.11)式可见，当 $\nu<\nu_0$ 时，电子不能逸出金属表面，无光电效应出现；当 $\nu\geqslant\nu_0$ 时，有光电效应发生。逸出的电子的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 与入射光的频率 ν 有关。当入射光的强度增大时，入射的光子的数目增多，发生光电效应的电子的数目也增多，从而使逸出的电子的数目也增多，光电流的强度增大。这就相当完整地解释了所有光电效应的实验结果。

3. 康普顿效应

康普顿效应是光具有微粒性的进一步的实验证据。以 X 射线入射到轻元素或原子质量很轻的物质中，对于这种物质，电子在原子中的束缚能很小，可以略去。另外，碰撞前电子的速度也很小，可近似视为静止。利用光子说，把X射线被电子散射的过程看成是光子与电子的碰撞过程，再假定碰撞过程中能量和动量守恒，可解释康普顿效应的实验结果：X 射线被轻物质中的电子散射后的波长将随散射角的增加而变大。记碰撞前、后光子的能量分别为$\hbar\omega$ 及$\hbar\omega'$，电子的静质量为 m_0，被光子碰撞后的速度为v，由能量守恒定律，有

$$\hbar\omega + m_0c^2 = \hbar\omega' + \frac{m_0c^2}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \tag{1.2.13}$$

由垂直方向和水平方向的动量守恒又可得(图 1.2.1)：

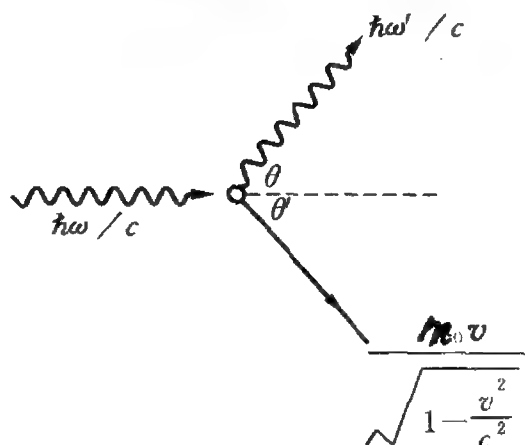


图 1.2.1　康普顿效应

$$\hbar\,\omega/c = \frac{\hbar\,\omega'}{c}\cos\theta + \frac{m_0\,v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\cos\theta' \tag{1.2.14}$$

$$0 = \frac{\hbar\,\omega'}{c}\sin\theta - \frac{m_0\,v}{\sqrt{1-v^2/c^2}}\sin\theta' \tag{1.2.15}$$

θ是散射角。联立(1.2.13、14) 及(1.2.15) 式，消去 v 和 θ'，得

$$\omega - \omega' = \frac{2\hbar}{m_0c^2}\omega\omega'\sin^2\frac{\theta}{2} \tag{1.2.16}$$

由 $\omega = 2\pi\nu = 2\pi c/\lambda$,可将(1.2.16)式改写为

$$\lambda' - \lambda = 2\lambda_c\sin^2\frac{\theta}{2} \tag{1.2.17}$$

$$\lambda_c = h/m_0c = 2.43 \times 10^{-4}\text{nm} \tag{1.2.18}$$

λ_c 称为电子的康普顿波长。由(1.2.17)可见,当 θ 增大时,λ' 增大。这就解释了康普顿和吴有训等人的实验结果。

由(1.2.17)式可见,电子的康普顿波长在数值上等于θ为$\pi/2$时入射波与散射波波长之差。它的物理意义是当入射光子的能量与电子的静能相等时所对应的光子的波长,因为这时有

$$h\nu = m_0c^2$$

$$\lambda = \frac{hc}{m_0c^2} = \frac{h}{m_0c} = \lambda_c \tag{1.2.19}$$

从(1.2.17)式还可得出,波长的变化 $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$ 只与散射角 θ 有关,而与入射光原来的波长 λ 无关。当 $\theta = \pi$ 时,

$$\Delta\lambda = 2\frac{h}{m_0c} = 0.0049\text{nm} \tag{1.2.20}$$

这就是康普顿散射所能引起的入射光波长的最大变化。对于实际观测,有兴趣的是 $\Delta\lambda/\lambda$。显然只有对于 $\lambda \gtrsim 0.1$nm 的 X 射线,$\Delta\lambda/\lambda$ 的数值较大,易于被观测;对于 $\lambda \sim 10^2$nm 的可见光,$\Delta\lambda/\lambda$ 很小,难于观测。这就解释了康普顿效应为什么选入射光是X射线的原因。

(1.2.17)式还表明:康普顿效应是一种量子效应,是普朗克常数 h 起重要作用的量子现象。在经典极限下,$h \to 0$,能谱由分立变为连续,由(1.2.17)式得 $\Delta\lambda \to 0$。X 射线被电子散射后波长不变。康普顿效应不存在。

康普顿效应还证实:在微观的单个碰撞事件中,能量守恒定律和动量守恒定律仍然成立。

就物理本质而言，康普顿效应是指高能光子与低能电子碰撞时，高能光子把一部分能量传给了电子，变为低能光子。从而使光子的频率变小，波长变大。当然，过程也可以逆过来进行。若与低能光子碰撞的是高能电子，则电子也可以把它的部分能量给予光子，从而使光子能量变大，频率变高，波长变短。这种现象称为*反康普顿效应*。由此产生的辐射称为*反康普顿辐射*。反康普顿散射不仅对高能粒子物理学，在同步辐射中有重要价值；而且在天体物理，在星系核的反射线中也有着重要应用。

§1.3 玻尔的量子论

为解释原子的线状光谱，说明原子的稳定性，玻尔提出了量子论。玻尔的量子论在人们认识微观世界的历史过程中起过重要作用。即使在今天，虽则量子论已被量子力学所代替，但它的一些主要物理图象，某些核心思想，至今仍然是很有启发的。

在电子绕核旋转的原子模型中，玻尔进一步提出：电子在原子中只能沿着一组特定的轨道运动，这时电子处在定态。处在定态中的电子既不吸收也不辐射能量。定态的条件是

$$\oint p\mathrm{d}q = nh \tag{1.3.1}$$

式中 q 是广义坐标，p 是相应的广义动量，n 是正整数，称为*量子数*。当电子从能量由 E_n 的定态跃迁到能量为 $E_{n'}$ 的定态时，所吸收或发射的辐射频率 ν 满足

$$\nu = \frac{E_{n'} - E_n}{h} \tag{1.3.2}$$

利用玻尔的量子论可求得氢原子的能级并解释线状光谱。以 a 表示原子中电子绕核作圆周运动的某一可能轨道的半径。取角位移 φ 为广义坐标，相应的广义动量 $p_\varphi = ma^2\dfrac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}$，由(1.3.1)式，考

虑到在辏力场中 p_φ 等于常数，得

$$\oint p\mathrm{d}q = \int_0^{2\pi} p_\varphi \mathrm{d}\varphi = 2\pi m a^2 \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = nh \tag{1.3.3}$$

另一方面，电子的向心力为库仑力，满足

$$ma\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right)^2 = \frac{e^2}{a^2} \tag{1.3.4}$$

联立(1.3.3、4)式，消去 $\mathrm{d}\varphi/\mathrm{d}t$，得

$$a = \frac{n^2\hbar^2}{me^2} \tag{1.3.5}$$

当 $n = 1$ 时，对应的圆周轨道半径

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \tag{1.3.6}$$

称为第一玻尔半径。电子的能量是

$$E = T + U = \frac{1}{2}ma^2\left(\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t}\right)^2 - \frac{e^2}{a} = \frac{-me^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad (n = 1,2,3,\cdots) \tag{1.3.7}$$

将(1.3.7)式代入(1.3.2)式得

$$\nu = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right) \tag{1.3.8}$$

这正是线状光谱的公式。注意到$\tilde{\nu} = \nu/c$ 及(1.1.7)式，还可以得出

$$R_{\mathrm{H}} = \frac{me^4}{4\pi c\hbar^3} \tag{1.3.9}$$

与实验结果一致。

玻尔理论的成功之处在于：它从理论上给出了巴耳末线系，帕邢(Paschen)线系，并且预言了莱曼(Lyman)线系。利用玻尔以及后来由索末菲尔德(Sommerfeld)推广了的量子化条件，不仅可以解释氢原子光谱，而且还可以解释一价碱金属的电子能谱。它表明

光谱项的物理实质其实就是能级。因为比较(1.3.7) 及(1.3.8) 可见，光谱项与能级成正比。而且，玻尔理论提供了一个防止原子坍缩的方案，因为它引入了定态的概念。引入能级量子化的概念后，原则上也可以解释经典比热理论的困难。比方，原子中的束缚态电子之所以对比热没有贡献，是因为原子中束缚态电子的第一激发态对应的能级与基态能级之间的间距很大，常温下电子作无规则运动的平均能量不足以使电子跃迁到激发态。电子只能处在基态。因此它的平均能量就等于基态能量，与温度无关，对比热的贡献为零。电子运动的自由度被冻结。双原子分子的振动比热，也可以用类似的方法解释。

玻尔理论也存在许多困难。它不能解释氦原子及其他价电子数不小于两个的原子的光谱。它只能给出光谱线的频率而不能给出谱线强度，也不能解释碱金属的双线性质及其他元素的复线。它不能讨论散射态而只能解释束缚态。它也不能解释量子化条件(1.3.1) 从何而来，而只能把它作为一个基本假设加以接受。实际上，(1.3.1) 式只是把能量 E 的不连续性归结为角动量的不连续性。至于角动量量子化的本质，玻尔量子论未给予任何阐述。同样，防止原子坍缩的机制，定态的概念都是作为基本假设引入的。严格说来，它是理论的输入而不是输出。特别应该指出的是，它仍然保留着经典力学中的轨道概念，把经典力学规律强加于微观粒子。

这些困难，孕育着新的理论，这就是量子力学。

§1.4　波粒二象性和德布罗意波

光电效应、康普顿效应等实验结果显示，光在发射和吸收时它的行为像粒子。辐射场可以看成是光子气。但在光的传播过程中，干涉、衍射等现象又说明，光的行为像个波。光是波还是粒子，这是自牛顿和莱布尼兹时代以来，数百年来一直争论不休的问题*。

---

* 有兴趣的读者可参阅：苏汝铿，物理教学，1(1983)8

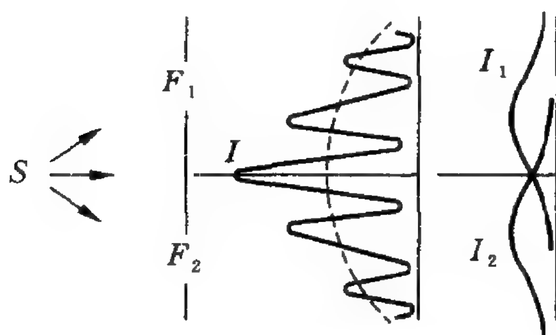


图 1.4.1　双缝衍射实验

为说明这个问题，我们来分析一个杨氏双缝衍射实验。如图1.4.1所示，光源S发出的单色光通过两个缝F_1和F_2投射到屏上。设只开启缝F_1时，屏上光的强度分布为I_1；只开启缝F_2时，屏上光的强度分布为I_2。实验发现，若同时开启F_1、F_2两个缝，屏上光的强度分布I

$$I \neq I_1 + I_2$$

出现干涉现象。干涉是波特有的特征。如果在解释杨氏双缝实验时，我们否认光的波动性，一定要把干涉归结为光子之间存在相互作用所致，表面上看来这似乎也无不可。因为光子通过双缝实验时的相互作用本来就是未知的，总可以人为地从必须出现干涉项的要求反过来定相互作用。这种解释虽然带有人为的迹象，但总可凑合出干涉的实验结果。即使如此，仍然不能解释近代进一步的实验事实。近代的实验证明，若减弱光源的强度，控制光子数目，使得可以近似认为光子一个一个地通过狭缝，一个一个地打到屏上。从而使得先通过狭缝的光子与后通过狭缝的光子之间的相互作用近似为零。实验的结果是，只要延长曝光时间，使屏上接收到光子的数目足够多，则仍然出现干涉条纹。这说明，干涉现象不能靠手摆弄光子之间的相互作用来解释。干涉是在强度分别为I_1和I_2两束光波之间进行的。

但也不能只有波动性而无粒子性。粒子性不仅表现在光电效应、康普顿效应等实验上。就以杨氏双缝实验而论，实验发现，当光的强度减小到足够弱，以致可近似认为光子是一个个发出和接收时，屏上开始时出现的是一个个无规则分布的感光点。这说明光具有粒子性。当感光时间较长，光子数目足够多时，屏上原来无规则分布的感光点经大量堆积后将出现有规则的干涉花样。波动具有

统计的特征。

这些结果说明，光具有波粒二象性。光的波动性和粒子性二者是不可分割的。光子在某一时刻的行为可以用一个波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述。$\psi(\boldsymbol{r},t)$ 给出光子在 t 时刻在 $\boldsymbol{r}$ 处出现的几率振幅。

光，这种过去长期认为是波的客体，具有粒子性。自然会问，过去长期认为是粒子的客体，比方电子，是否也具有波动性？1924年，德布罗意(L. de Broglie) 推广了光的波粒二象性的概念到其他客体。他提出，不仅电磁场、光波具有粒子性，而且任何其他的实物粒子，比如电子、质子等等，也具有波动性。电子的双缝衍射实验也应具有和光子的双缝衍射实验相同的结果。对于自由粒子，其能量 ε 和动量 $\boldsymbol{p}$ 满足与光子相同的关系式，即

$$\varepsilon = h\nu = \hbar\,\omega \tag{1.4.1}$$

$$\boldsymbol{p} = \hbar\,\boldsymbol{k} \tag{1.4.2}$$

(1.4.1) 式和(1.4.2) 式称为*德布罗意关系*。对于光子，由于静质量为零，(1.4.1) 和(1.4.2) 式并不独立，从(1.4.1) 式可导出(1.4.2) 式的数值。但对一般的其他粒子，(1.4.1) 和(1.4.2) 式是两个独立的关系式，不能从一个导出另一个。在(1.4.1) 和(1.4.2) 式中，ε 和 $\boldsymbol{p}$ 是表征粒子特性的物理量，但频率 ν，波矢 $\boldsymbol{k}$ 是表征波动特性的物理量。德布罗意关系和描述光子的普朗克 - 爱因斯坦关系一样，它们都是把表征粒子和波的物理量联系了起来，是波粒二象性的表现。

由于普朗克常数 h 是个很小的量，因此，一般实物粒子的德布罗意波长很短。设粒子的速度远小于光速，自由粒子的能量 $\varepsilon = p^2/2m$。由(1.4.2) 式得出德布罗意波长 λ 满足

$$\lambda = h/p = h/\sqrt{2m\varepsilon} \tag{1.4.3}$$

假定我们讨论的是电子，经 V 伏特电势差的加速后，电子能量为 $\varepsilon = eV$，相应的德布罗意波长为

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \approx \frac{1.225}{\sqrt{V}}\text{nm} \qquad (1.4.4)$$

当 $V = 150\text{V}$ 时，$\lambda \approx 0.1\text{nm}$；当 $V = 10^4\text{V}$ 时，$\lambda \approx 0.0122\text{nm}$，相应的 λ 都很短。在光学中我们知道，当光波波长与客体尺度可相比拟时，波动性重要，几何光学必须被波动光学代替。同样，只有在微观世界中，例如对于原子，其线度约为 10^{-1}nm，与相应的德布罗意波长可相比拟，波动性才显著。处理这样的微观粒子，不能用经典力学，而只能用波动力学。

1927 年，戴维孙(Davission) 和革末(Germer) 的实验，证实了电子德布罗意波的存在。他们将电子束投射到金属镍单晶上，观测电子束强度和散射角 θ 之间的关系。电子束的强度可通过加速电压 V 控制。他们发现，散射电子束的强度随 θ 而改变。当 θ 取某些确定值时，散射电子束的强度极大。散射束强度的极大值满足类似于 X 射线在单晶中衍射的公式

$$n\lambda = a\sin\theta \quad (n = 1,2,3,\cdots) \qquad (1.4.5)$$

式中，λ 就是德布罗意波长，a 是镍单晶平面的光栅常数。这就证明了电子确实具有波动性，而且德布罗意关系正确。

30 年代以后的许多实验，进一步证实，不仅电子，而且其他一切实物粒子，如中子、质子等也都有衍射现象，都有波动性，而且德布罗意关系对所有这些粒子都成立。实际上，一切物体都有波动性。不过宏观物体的质量很大，由(1.4.3) 式可见，其德布罗意波长很小。λ 远远小于物体的线度，因而波动性隐而不显。

本章小结

1. 经典物理学不能解释：黑体辐射、光电效应、原子光谱、原子稳定性、固体比热、束缚态电子比热、振动比热等问题。
2. 引入量子化假设 $\varepsilon = h\nu$ 及玻尔模型后，可以解释经典物理学的困难。
3. 实验表明，微观粒子具有波粒二象性。自由粒子满足德布罗意关系：

$\varepsilon = h\nu, p = \hbar k$。

习　　题

1.1 试利用普朗克公式证明维恩位移律。

1.2 设一电子为电势差 V 所加速，最后打在靶上。若电子的动能转化为一个光子，求当这光子相应的光波波长分别为 500nm(可见光)，0.1nm(X 射线) 以及 0.0001nm(γ 射线) 时，加速电子所需的电势差是多少？

1.3 求下列各粒子的德布罗意波的波长：

(i) 能量为 100eV 的自由电子；

(ii) 能量为 0.1eV 的自由中子；

(iii) 能量为 0.1eV，质量为 1g 的质点；

(iv) 温度为 $T = 1\text{K}$ 时，具有动能 $E = \frac{3}{2}kT$(k 为玻耳兹曼常数) 的氦原子。

1.4 利用玻尔量子化条件求：

(i) 一维谐振子的能量，

(ii) 在均匀磁场中作圆周运动的电子的可能轨道半径。

1.5 设箱的长宽高分别为 a,b,c，用玻尔量子化条件求箱内运动粒子的能量。

1.6 宏观世界里，量子现象常常可以被忽略。对下列的各种情况，在数值上加以证明：

(i) 长 $l = 1\text{m}$，质量 $m = 1\text{kg}$ 的单摆的零点振荡的振幅；

(ii) 质量 $m = 5\text{g}$ 以速度 $v = 10\text{cm/s}$ 向一高为 5cm，宽为 1cm 的刚性障碍物运动的子弹的透射几率；

(iii) 质量 $m = 0.1\text{kg}$ 以速度 $v = 0.5\text{m/s}$ 运动的刚球，被大小为 $1 \times 1.5\text{m}^2$ 的窗子所衍射。

1.7 在时间 $t = 0$ 时有一高斯波包 $f(x) = e^{-\frac{1}{2}a^2x^2}$，证明：

(i) 将高斯波包作傅里叶分解后，若 k 为第 k 个分波的波数，则有 $\Delta x \cdot \Delta k \approx 1$。

(ii) 高斯波包在介质中运动时，必然引起扩散，而且波包愈狭，扩散愈快。

第二章 波动力学基础

§2.1 波函数的统计解释

按照德布罗意的观念，和每个粒子相联系的，都有一个波。怎么理解粒子性和波动性之间的联系，这是量子力学首先碰到的一个根本问题。

能否认为波由粒子所组成？答案是否定的。因为粒子束的单缝或双缝等实验表明，若减小入射粒子流的强度，让粒子近似地一个一个地从粒子源射出，实验发现，虽则开始时底片上的感光点是无规则的，但只要时间足够长，感光点足够多，底片上仍会出现衍射花样。这说明，粒子的衍射现象与是否有其他粒子无关。如果波由粒子组成，波的干涉、衍射等现象必然依赖于粒子间的相互作用。这和上述实验结果矛盾。实际上，单个粒子也有波动性。

那么，能否认为粒子由波所组成，比方，是否可以认为粒子就是波包？答案也是否定的。以自由粒子为例。对于自由粒子，由于不受外力场的作用，粒子的能量 ε 和动量 $\boldsymbol{p}$ 均为常数。按德布罗意关系(1.4.1)和(1.4.2)式，和自由粒子相联系的波的频率 ν，波矢 $\boldsymbol{k}$ 均为常数及常矢量。因此和自由粒子相联系的波是平面波。在量子力学中，波函数取为复数。平面波是

$$\psi = A e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}-Et)} \qquad (2.1.1)$$

其振幅 A 与坐标无关。因此它充满全空间。若认为自由粒子由波组成，则一个自由粒子将占据整个空间，这当然是不合理的。非但如此，由于自由粒子的德布罗意波满足

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{2.1.2}$$

因此群速度是

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = v \tag{2.1.3}$$

相速度是

$$u = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \tag{2.1.4}$$

(2.1.4)式表明，相速度u是k的函数，因而必然存在色散。如果把自由粒子看成是个物质波的波包，即使在真空中，也会因为存在色散而使粒子自动解体。这当然与实际情况不符。

在历史上，对波粒二象性和波函数的解释，一直是有争议的。即使到现代，也仍然有不同观点。而且持不同观点的人有些还是量子力学的奠基人之一。但被物理学家们普遍接受的波函数的解释是玻恩(M. Born)提出的统计解释。他认为，粒子在衍射或干涉实验中所揭示的波动性质，既可以看成是大量粒子在同一个实验中的统计结果，也可以认为是单个粒子在许多次相同实验中显示的统计结果。感光底片在$\boldsymbol{r}$处的强度，与打在该点的粒子数成正比，也和波函数在该点的振幅的绝对值的平方成正比。波函数所刻划的实际上是粒子在某时刻在空间的几率分布。事实上，通常波动性总是指某种物理量在空间的分布呈周期性变化，并且由于波的相干叠加，而出现干涉和衍射等现象。而在玻恩的统计解释中，他保留了波的最重要的特性——相干叠加，不过，他把“某种物理量”改为“粒子出现的几率”。玻恩提出的波函数统计解释是：波函数在某一时刻在空间中某一点的强度，即其振幅绝对值的平方和在这一点中找到粒子的几率成正比，和粒子相联系的波是几率波。

按照波函数的统计解释，有：

(1) 由于$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$给出在$t$时刻，粒子出现在$\boldsymbol{r}$处的几率密度，因此原则上我们可由统计平均值公式

$$\langle f(\boldsymbol{r})\rangle = \frac{\int \psi^* f(\boldsymbol{r})\psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}} \tag{2.1.5}$$

求出描述体系状态的力学量 $f(\boldsymbol{r})$ 的平均值。在这种意义下，一般认为，$\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述了微观粒子的运动状态，即量子态。然而应该指出，在量子力学中对量子态的描述和经典力学中对状态的描述有根本不同。在经典力学中描述状态靠给定一些力学量，如广义动量，广义坐标等等，在热力学中描述体系的宏观状态靠给出一些宏观量，如压强、温度、体积以及状态方程。但在量子力学中，描述粒子的量子态靠给定波函数 ψ，但 ψ 本身不是力学变量，也不具有任何经典物理学中物理量的意义。由 ψ 所给定的只是在它所描述的量子态中，测量某力学量的平均值或者这个力学量的各种可能值和出现这些可能值的相应的几率。至于这种描述是否完备以及在这种描述的背后是否还隐藏着某些更深刻的东西，或者某些"隐变数"，这是争论极多的问题。有兴趣的读者可参阅本书的最后一章。

(2) 由于粒子在某一时刻在空间中某点出现的几率应该单值，因此，除个别孤立奇点外，波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 应该是 $\boldsymbol{r}$ 的单值、有界和连续函数。

(3) 在非相对论量子力学中，若仅限于波函数的统计解释，则因统计解释中只涉及波函数的振幅，因此存在下述不确定性：

(i) 常数因子的不确定性。若 C 为常数，则 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 和 $C\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述同一个物理状态。因为它们的相对几率相同：

$$\frac{|\psi(\boldsymbol{r}_1,t)|^2}{|\psi(\boldsymbol{r}_2,t)|^2} = \frac{|C\psi(\boldsymbol{r}_1,t)|^2}{|C\psi(\boldsymbol{r}_2,t)|^2}$$

ψ 和 $C\psi$ 表示同一个几率波。通常，C 由总的几率为 1 的归一条件决定。

(ii) 相角的不确定性。由于 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 与 $\psi(\boldsymbol{r},t)e^{i\alpha}$（$\alpha$ 为实常数）的模相同，因此 α 不定。这说明，只限于统计解释还不能完全穷尽对波函数的认识。越来越多的实验事实证明，波函数的位相是非常重

要的物理概念。

(4) 对于许多物理态，由于粒子总要在全空间中出现，是必然事件。粒子在全空间中出现的几率为 1。因此一般应要求，波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 应该是平方可积函数，是可归一化的，即

$$\int_{\infty} |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{2.1.6}$$

但应该指出，并非所有波函数均可用(2.1.6)式的方式归一化。例如平面波(2.1.1)式，就不是平方可积函数。对于这一类在无穷远处 ψ 不趋于零的波函数，其归一化问题我们将另行讨论。

(5) 容易将波函数统计解释推广到多粒子体系。设体系由 N 个粒子组成。$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)$ 是描述这个体系状态的波函数，则 $|\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$ 表示在 t 时刻第一个粒子出现在 $\boldsymbol{r}_1 \to \boldsymbol{r}_1 + \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1$，第二个粒子出现在 $\boldsymbol{r}_2 \to \boldsymbol{r}_2 + \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$，……，第 N 个粒子出现在 $\boldsymbol{r}_N \to \boldsymbol{r}_N + \mathrm{d}\boldsymbol{r}_N$ 的几率。相应的归一化条件是

$$\int_{\infty} |\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N = 1 \tag{2.1.7}$$

(6) 显然，描述粒子微观运动的波函数不仅可用坐标 $\boldsymbol{r}$、时间 t 为自变量，也可以用其他变量，比如用动量 $\boldsymbol{p}$ 为自变量。以 $\boldsymbol{p},t$ 为独立变量的波函数 $C(\boldsymbol{p},t)$，它的物理意义是 $|C(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 表示在 t 时刻，粒子的动量在 $\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} + \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 的几率，相应的归一化条件是

$$\int_{\infty} |C(\boldsymbol{p},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{p} = 1 \tag{2.1.8}$$

$C(\boldsymbol{p},t)$ 为*动量几率分布函数*。对于描述粒子的微观状态，$C(\boldsymbol{p},t)$ 起着和 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 相同的作用。于是自然会问，$C(\boldsymbol{p},t)$ 和 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 之间的关系是什么？我们将在下一节中回答这个问题。

§2.2 态叠加原理

量子力学对粒子运动状态的描述与经典力学完全不同。在经

典力学中，粒子的坐标和动量有完全确定的数值，并且一旦给定某一时刻粒子的坐标和动量，则不但在该时刻粒子的状态完全确定，而且原则上还可以通过求解牛顿方程确定以后任何时刻的坐标和动量，从而确定以后任何时刻粒子的状态。但在量子力学里，粒子的运动状态用波函数描述。在某一量子态中测量坐标和动量，一般地，坐标和动量不同时具有确定值。以平面波为例，平面波的动量 $\boldsymbol{p}$ 有完全确定的数值，但它的振幅与空间坐标无关，粒子在空间各点出现的几率密度相等。换句话说，粒子的位置坐标是完全不确定的。一般说来，在量子力学中，除非 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是平面波，否则在以 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述的粒子的量子态中测量动量 $\boldsymbol{p}$，将无确定值。因此，在任一量子态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中测量动量，由于每一个确定的动量都对应一个确定的单色平面波，故而实际上等于是将 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 按对应于各种动量的平面波展开，将 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 视为由各种单色平面波叠加而成的波。从数学上看，相当于对 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 作傅里叶展开

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\iiint_{-\infty}^{\infty}C(\boldsymbol{p},t)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}\mathrm{d}\boldsymbol{p} \qquad (2.2.1)$$

在傅里叶展式中，每个分波都是单色平面波，都有确定动量。在物理上，傅里叶展开相当于作频谱分析。(2.2.1) 式中的展开系数 $C(\boldsymbol{p},t)$，表示用各种相应的平面波叠加出 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 时，各种平面波的几率幅，或者说，在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中，出现动量为 $\boldsymbol{p}$，能量为 E 的单色平面波的几率是 $|C(\boldsymbol{p},t)|^2$。

在量子力学中，既可以用 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述粒子的量子态，也可以用 $C(\boldsymbol{p},t)$ 描述粒子的量子态。因为按量子力学，$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 给出在 t 时刻，在 $\boldsymbol{r}$ 处粒子出现的几率密度。由这个几率密度，原则上可以算出在以 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述的态中的各种可观测量的平均值。同样，$|C(\boldsymbol{p},t)|^2$ 给出在 t 时刻，动量为 $\boldsymbol{p}$ 的几率密度。利用 $C(\boldsymbol{p},t)$，原则上也可算出在同一量子态中的各种可观测量的平均值。所不同的只是 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是量子态在以 $\boldsymbol{r}$ 为自变量，在坐标空间中的表示，而 $C(\boldsymbol{p},t)$ 是量子态在以 $\boldsymbol{p}$ 为自变量，在动量空间中的表示。它们是

同一个量子态在两个不同表象中的不同表示。这两种表示是完全等价的。关于表象理论，以及关于上述的坐标空间及动量空间的严格意义，我们将在第四章中作深入的探讨。

利用复变函数论中的巴塞瓦等式，不难证明

$$\int |C(\boldsymbol{p},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{p} = \int |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \qquad (2.2.2)$$

亦即如果 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是已经归一化的波函数，则 $C(\boldsymbol{p},t)$ 也是归一化波函数。

傅里叶展开是将波展开为无限多个单色平面波后带权重 $C(\boldsymbol{p},t)$ 的线性叠加。在量子力学中，在波函数统计解释的意义下，我们将权重 $C(\boldsymbol{p},t)$ 解释为在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中出现动量为 $\boldsymbol{p}$ 的平面波 $\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}/(2\pi\hbar)^{3/2}$ 的几率幅。这里应该特别强调，这种叠加是线性的。而且这种叠加的"统计解释"直接与测量联系起来：在波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中测量动量，测得动量的数值为 $\boldsymbol{p}$ 的几率是 $|C(\boldsymbol{p},t)|^2$。

自然，几率波的叠加不一定非要由无穷多个波叠加而成。叠加的波的数目可以是有限的，也可以不满足傅里叶积分展开或傅里叶级数展开所必须满足的各种数学条件。在量子力学中，作为基本假定，引入一个非常根本的关于描述量子态的几率波叠加的态叠加原理：

如果 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n$ 是体系可能的状态，则它们的线性叠加所得出的波函数

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots + C_n\psi_n = \sum_{i=1}^{n} C_i\psi_i \qquad (2.2.3)$$

也是体系的一个可能状态；当体系处在 ψ 态时，出现 ψ_1 的几率是 $|C_1|^2\Big/\sum\limits_{i=1}^{n}|C_i|^2$，出现 ψ_2 的几率是 $|C_2|^2\Big/\sum\limits_{i=1}^{n}|C_i|^2$，…… 余类推。在(2.2.3)式中，$n$ 可以是有限的，也可以是无限的。这个原理称为**态叠加原理**。

现在对态叠加原理进行一些讨论：

(1) 态叠加原理是一个和测量联系非常密切的原理。在原理的叙述中,所谓"当体系处在 ψ 态时,出现 ψ_1 的几率是 $|C_1|^2\cdots$"这句话的确切的意思是:设体系处在 ψ_1 态时,测量某力学量 A 得出的准确值为 a_1,当体系处在 ψ_2 态时,测量 A 得出的准确值为 a_2,$\cdots$,则当体系处在由 $\psi_1,\psi_2,\cdots$ 等态线性叠加而成的状态 ψ 时,测量力学量 A,所得到值既可能是 a_1,也可能是 a_2,$\cdots$,出现 a_1 值的几率是 $|C_1|^2\Big/\sum\limits_i|C_i|^2$,出现 a_2 值的几率是 $|C_2|^2\Big/\sum\limits_i|C_i|^2$,余类推。也就是说,测量力学量 A 得出的是一些可能值 $a_1,a_2,\cdots$。但这些可能值的相对几率,或者说,各个可能的状态 $\psi_1,\psi_2,\cdots$ 的相对权重,是完全确定的。(2.2.3) 式中的叠加系数,给出了它们之间的相对权重。

(2) 在(2.2.3) 式中出现的叠加,是波函数,或者说,是几率幅的叠加,而不是几率的叠加。因而它必然出现干涉、衍射等现象。仍以双缝衍射为例。设通过第一个缝的波函数为 ψ_1,第二个缝的波函数为 ψ_2,同时开启两个缝后的波函数 ψ 是 ψ_1 和 ψ_2 的线性叠加

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

$$\begin{aligned}|\psi|^2 &= |C_1\psi_1 + C_2\psi_2|^2 \\ &= |C_1\psi_1|^2 + |C_2\psi_2|^2 + C_1^*C_2\psi_1^*\psi_2 + C_1C_2^*\psi_1\psi_2^*\end{aligned} \tag{2.2.4}$$

在(2.2.4) 式中出现干涉项 $C_1^*C_2\psi_1^*\psi_2 + C_1C_2^*\psi_1\psi_2^*$。

(3) 这里还要指出,在量子力学中,对于几率波而言,波的干涉是描述粒子运动状态的几率波自身的干涉,而不是不同粒子之间的干涉。为说明这个问题,讨论一个一束偏振光通过检偏片的例子。设光的偏振方向与晶轴的夹角为 α。根据光学中的马吕斯定律,若入射光的强度为 I_0,则通过检偏片后的光强 I 是

$$I = I_0\cos^2\alpha \tag{2.2.5}$$

这表明,若光的偏振方向与晶轴平行,$\alpha = 0$ 时,光全部通过检偏片;若相互垂直,$\alpha=\pi/2$ 时,光被全部吸收。当两者之间的夹角为 α

时，原入射光强的 $\cos^2\alpha$ 通过检偏片，它的 $\sin^2\alpha$ 被吸收。

现在减弱入射光束的强度，如果我们能使装置中的光强减弱到只让一个光子入射，则当 $\alpha=0$ 时，光子通过，并且光子的能量和偏振方向在通过检偏片前后不变。当 $\alpha=\pi/2$ 时，光子被吸收。当夹角为 α 时，在通过检偏片后，既有可能观测到光子，也有可能观测不到光子。观测到光子的几率是 $\cos^2\alpha$，观测不到光子的几率是 $\sin^2\alpha$。当然，观测到的光子总是一整个光子，而不是半个或者 $\cos^2\alpha$ 个光子。

描述 $\alpha=0$ 时光子的波函数记为 $\psi_{/\!/}$；$\alpha=\pi/2$ 时光子的波函数为 $\psi_{\perp}$，则当夹角为 α 时，描述光子状态的波函数是

$$\psi_{\alpha}=\cos\alpha\psi_{/\!/}+\sin\alpha\psi_{\perp} \tag{2.2.6}$$

ψ_{α} 部分处在 $\psi_{/\!/}$ 态，部分处在 $\psi_{\perp}$ 态，处在 $\psi_{/\!/}$ 态的几率是 $\cos^2\alpha$，处在 $\psi_{\perp}$ 态的几率是 $\sin^2\alpha$，(2.2.6) 式正是态叠加原理。单个光子的波函数满足态叠加原理(2.2.6) 式，说明单个光子的波函数本身就有相干的现象。相干现象并非多个光子的集合才具有的性质。这正是几率波和通常的水波，声波等物质波之间的重要区别。

(4) 由于一般说来，ψ 依赖于时间，是 t 的函数，因此态叠加原理不仅对某一个时刻成立，而且随着时间的变化，态叠加原理仍然成立。这就暗含着 ψ 随时间演化的方程必然是线性方程，因为只有这样，态叠加原理才能在任何时刻都成立。

§2.3 薛定谔方程

在经典力学中，体系运动状态随时间的变化遵循牛顿方程。牛顿方程是关于变量 t 的二阶全微分方程，方程的系数只含有粒子的内禀物理量 —— 质量 m。一旦初始条件给定，方程将唯一地决定以后任何时刻的运动状态。

在量子力学中，体系的运动状态由波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述。和经典力学类似，也可以建立一个决定 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 随 t 变化规律的方程式。

从物理上看，这个方程必须满足下述条件：

(1) 由于波函数满足态叠加原理，而态叠加原理对任何时间都成立，因此描写波函数随时间变化的方程必然是线性方程。

(2) 方程的系数必须仅含有诸如质量 m，电荷 e 等内禀物理量，不应含有和个别粒子运动状态的特定性质有关的量，比如动量 p 等。另外，方程的系数应含有普朗克常数，以表征这一方程确是描述普朗克常数起决定作用的微观世界中粒子的运动方程。

(3) 因为波函数 ψ 的变数是 $\boldsymbol{r},t$，因此它必然是个关于 $\boldsymbol{r}$ 和 t 的偏微分方程。我们要求这个微分方程不高于二阶，以便一旦初始条件和边界条件给定后，方程能唯一地确定以后任何时刻的波函数。因为根据数学物理方法中的*史斗姆-刘维定理*，二阶正规的偏微分方程的解，存在唯一性定理成立。

(4) 由于经典力学是量子力学的极限情况，因此这个方程必须满足对应原理：当 $\hbar \to 0$ 时，它能过渡到牛顿方程。

(5) 对于自由粒子这一特殊情况，方程的解应是平面波。

当然，只靠这些条件，不足以唯一地决定所需的描述 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 随时间变化的方程。上面的这些条件，只为建立方程提供了一些必要的条件，可给建立方程以启迪。

根据条件(5)，将平面波(2.1.1)式分别对 t 和 x,y,z 求微商后得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = E\psi \qquad (2.3.1)$$

$$-\hbar^2\nabla^2\psi = p^2\psi \qquad (2.3.2)$$

式中，算符 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$。在非相对论条件下，对于自由粒子，能量只有动能，满足 $E = p^2/2m$。由(2.3.1、2)及动能表示式得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi \qquad (2.3.3)$$

(2.3.3) 式表明，至少对于自由粒子说来，平面波的解可由方程(2.3.3)的一个特解给出。由(2.3.1)及(2.3.2)式又可看出，能量和动量作用在波函数上的结果与用算符 $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 及 $-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 作用在波函数上的结果相同。即存在着对应关系

$$\boldsymbol{E}\rightarrow \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t};\boldsymbol{p}\rightarrow -\mathrm{i}\hbar\nabla \qquad (2.3.4)$$

1926 年，薛定谔(E. Schrödinger) 推广上述规则至一般情况，建立了描述波函数演化规律的薛定谔方程。设单粒子体系的哈密顿量为

$$H=\frac{p^2}{2m}+U(\boldsymbol{r},t) \qquad (2.3.5)$$

利用对应规则(2.3.4) 式，将能量、动量均用算符表示，并作用在波函数上得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi+U(\boldsymbol{r},t)\psi=H\psi \qquad (2.3.6)$$

(2.3.6) 式称为薛定谔方程。对多粒子体系，其哈密顿量是

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m}+U(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots\boldsymbol{r}_N,t)$$

薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\sum_{i=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2\psi+U(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)\psi \qquad (2.3.7)$$

显然，薛定谔方程满足必要条件(1)、(2)、(3)、(5)。关于必要条件(4)，以后我们将证明，当 $\hbar\rightarrow 0$ 时，准确到 $\hbar$ 的零次幂，薛定谔方程将过渡到经典分析力学中的哈密顿－雅可比方程。至于力学量和算符的对应关系(2.3.4) 式，在第三章中将进一步阐述。



由于我们所选用的哈密顿量 H 是非相对论的，因此薛定谔方程只适用于非相对论情况。

关于薛定谔方程，注意：

(1) 薛定谔方程是量子力学的基本假定之一，是整个波动力学的基础，其地位与牛顿方程在经典力学中的地位相仿。必须指出，在本节中我们并未建立薛定谔方程，即使对自由粒子的情况也同样。因为严格说来，只知道微分方程的解是不足以建立微分方程的。

(2) 应该指出，利用算符的对应规则(2.3.4)式以构造薛定谔方程容易引起一些混淆。这表现在：

(i) 对应规则(2.3.4)式是个带微商运算的算符。通常，一般的微商算符不具有坐标变换下的不变性，即微商算符不是协变的。为说明这个问题，不妨以二维自由粒子在极坐标下的薛定谔方程为例。在笛卡儿直角坐标系中，二维自由粒子的薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(x,y,t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x,y,t) \quad (2.3.8)$$

作变数代换，换到球极坐标，令

$$\begin{cases}x=r\cos\varphi\\ y=r\sin\varphi\end{cases} \quad (2.3.9)$$

从直角坐标系(x,y)换成平面极坐标系(r,φ)。将(2.3.9)式代入(2.3.8)式后得出在(r,φ)坐标系中的薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(r,\varphi,t)}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi(r,\varphi,t) \quad (2.3.10)$$

但是，另一方面，如果我们对极坐标下的经典哈密顿量

$$H=\frac{1}{2m}\left(p_r{}^2+\frac{1}{r^2}p_\varphi{}^2\right)$$

直接应用对应规则 $p_i\to-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}$，则由 $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$ 得

$$
\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi \qquad (2.3.11)
$$

这个结果与(2.3.10)式不同。方程(2.3.11)式是错误的。对应规则 $\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 只适用于笛卡儿直角坐标系。必须先在直角坐标系中用算符对应关系(2.3.4),然后再作坐标变换,以得出在其他坐标系中的结果。因为 $\boldsymbol{p}\to-\mathrm{i}\hbar\nabla$ 中的微商并非对于任何坐标系中都不变的协变微商。比如动量在 r 方向的分量 p_r 所对应的算符 p_r 就不等于 $-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial r}$,为澄清这种混淆,可以有两种方案:一是在位形空间中引入适当的度规,并以协变微商代替规则(2.3.4)式中的普通微商;二是沿用"惯例",约定对应规则(2.3.4)式只在笛卡儿直角坐标系中适用。要过渡到其他坐标系,需先在直角坐标系中沿用规则(2.3.4),然后再作坐标变换以过渡到其他坐标系。考虑到本书的部分读者可能对协变微商不太熟悉,本书将沿用后一惯例。

(ii) 对应规则(2.3.4)式将力学量 E、$\boldsymbol{p}$ 等用算符代替,从而将普通的代数运算变为算符运算,这也容易带来一些混淆。比方动能中的 $p_x^2/2m$,在经典力学中该项当然也可写成 $\frac{1}{2m}\frac{1}{\sqrt{x}}p_x x p_x\frac{1}{\sqrt{x}}$ 或其他。但在使用对应规则(2.3.4)时,由于 $p_x\to-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$,其中有对 x 的微商算子。因此在量子力学中,$\frac{p_x^2}{2m}$ 一项在算符意义下不能写成 $\frac{1}{2m}\frac{1}{\sqrt{x}}p_x x p_x\frac{1}{\sqrt{x}}$。因为显然,将 p_x 写成微分算子 $-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 后,$\frac{p_x^2}{2m}$ 与 $\frac{1}{2m}\frac{1}{\sqrt{x}}p_x x p_x\frac{1}{\sqrt{x}}$ 不相同。因此在使用对应规则(2.3.4)式时,必须规定动能项只能写成 $p^2/2m$ 的形式。一般地,为消除这种混淆,在使用力学量的算符对应规则时,沿用第二个惯例:将经典的哈密顿量写成三部分之和:一是和坐标无关的动量的二次式;二是只依赖于坐标的函数;三是可能出现的其形式为 $\sum_i p_i f_i(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$ 的关于动量 p_i 的线性函数。对于前两部分,在保

持原来形式不动的前提下用(2.3.4)式。对于第三部分，我们规定必须把它写成对称的形式，即写成

$$\frac{1}{2}\sum_i[p_i f_i(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)+f_i(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)p_i] \tag{2.3.12}$$

之后，再应用(2.3.4)式给出它相应的算符形式。

还应该指出，在对应规则(2.3.4)式中，算符 E 和 $\boldsymbol{p}$ 均含有$\hbar$。$\hbar$进入运动方程，是体系量子化的最重要的特征之一。

(3) 与牛顿方程不同，几率流守恒定律自动地包含在薛定谔方程之中。在经典力学中，牛顿方程和连续性方程是两个独立的方程。量子力学中，由于ψ的统计解释，$w(\boldsymbol{r},t)=\psi^*(\boldsymbol{r},t)\psi(\boldsymbol{r},t)$ 代表 t 时刻在 $\boldsymbol{r}$ 处的几率密度，由薛定谔方程出发，可导出几率流守恒定律。的确，由 $w(\boldsymbol{r},t)$ 的表示式及(2.3.6)式得

$$\frac{\partial w(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}=\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}+\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi \tag{2.3.13}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U\psi \tag{2.3.14}$$

$$\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2\psi^*-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}U\psi^* \tag{2.3.15}$$

因此

$$\frac{\partial w}{\partial t}=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi-\psi\nabla^2\psi^*)=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla\cdot(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{2.3.16}$$

令

$$\boldsymbol{J}=\frac{-\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*) \tag{2.3.17}$$

称为几率流密度，由(2.3.16)及(2.3.17)式得

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{J}=0 \tag{2.3.18}$$

(2.3.18) 式就是几率流守恒定律。在量子力学中,几率流守恒是波函数统计解释和薛定谔方程的推论。

(4) 薛定谔方程为波函数的归一化条件提供了必要的理论基础。由于 ψ 不仅依赖于 $\boldsymbol{r}$,而且依赖于 t,因此在归一化条件(2.1.6)式中,将 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 对 $\boldsymbol{r}$ 全空间作定积分后,一般应该是 t 的函数,并非常数。但显然如果不是常数,就不可能在任何时刻,都能有同一个归一化条件。现在证明,利用几率流守恒定律可得

$$\int_V \frac{\partial w}{\partial t}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_V w\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\int_V \nabla \cdot \boldsymbol{J}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = -\oint\!\!\!\oint_S \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} \tag{2.3.19}$$

当体积 $V \to \infty$,即拓广到全空间后,对于任何满足平方可积条件的波函数,当 $r \to \infty$ 时,$\psi \to 0$ 至少应比 $r^{-3/2}$ 快,因此

$$\oint\!\!\!\oint_\infty \boldsymbol{J} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = 0$$

于是得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_\infty w\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_\infty |\psi|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r} = 0 \tag{2.3.20}$$

即 $\int_\infty \psi^* \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 是个与 t 无关的常数,从而保证了总可用(2.1.6)式的方式进行归一化。

几率流守恒定律表明:在非相对论量子力学中,一般说来,粒子既不能产生,也不会湮灭。体系的总粒子数守恒。粒子必然会在全空间中出现。这是个必然事件,几率为 1。

(5) 定态问题:现在讨论薛定谔方程的一个重要特例:势能 U 不显含时间 t 的情况。对体系的波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 分离变量,令

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r})f(t) \tag{2.3.21}$$

代入薛定谔方程(2.3.6)中分离变量后得

$$i\hbar\frac{df}{dt} = Ef \tag{2.3.22}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.23}$$

方程(2.3.22)式的解是

$$f(t) = Ce^{-\frac{i}{\hbar}Et} \tag{2.3.24}$$

将 $f(t)$ 代入(2.3.21)式中,并将任意常数 C 归入 $\psi(\boldsymbol{r})$ 内,然后由归一化条件决定 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中所含的常数,我们总可将(2.3.21)式写成

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \tag{2.3.25}$$

我们称这时的体系处在定态。由于

$$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 = |\psi(\boldsymbol{r})|^2 \tag{2.3.26}$$

因此体系处于定态时的几率密度与时间无关。定态薛定谔方程的能量算符 $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r})$,(2.3.23)式可写成

$$H\psi = E\psi \tag{2.3.27}$$

(2.3.27)式说明,定态薛定谔方程是关于能量算符 H 的本征方程,ψ 是本征函数,能量 E 是相应于这一本征函数的本征值。求解定态薛定谔方程就是求解能量的本征方程,而求得的相应的本征值表示体系的能级。

问题 1 假定将势能 $U(\boldsymbol{r}) \to U(\boldsymbol{r}) + C$,$C$ 是常数,问粒子的波函数、能量本征值、定态薛定谔方程给出的几率幅是否改变,如何改变?

问题 2 若 ψ_1 和 ψ_2 是薛定谔方程的两个解,问积分 $\int_\infty \psi_1^*(\boldsymbol{r},t)\psi_2(\boldsymbol{r},t)d\boldsymbol{r}$ 是否显含时间?

(6) 薛定谔方程的边界条件:薛定谔方程是关于空间坐标

(x,y,z) 的二阶偏微分方程，因此要求出确定的解，必须给出边界条件。薛定谔方程所满足的边界条件具有非常普遍的特征：

(i) 若势能 $U(\boldsymbol{r})$ 处处连续，则薛定谔方程的解，波函数 ψ 及波函数对空间坐标的一级微商 ψ' 也处处连续。

(ii) 若势能 $U(\boldsymbol{r})$ 具有某一不连续的间断点或间断面，则 ψ 和 ψ' 在这一间断点或面上仍然是连续函数。

(iii) 若势能 $U(\boldsymbol{r})$ 具有一阶奇点，则在奇点处波函数 ψ 连续，但波函数对空间坐标的一级微商可以不连续。在非相对论量子力学中，在薛定谔方程的意义下，粒子不能穿透势能为无穷大的空间区域，因此在这些区域内 $\psi = 0$。但在这个区域的边界上，ψ 仍然是连续函数。

(iv) 若势能 $U(\boldsymbol{r})$ 具有高阶奇点，则在奇点处一般说来 ψ 和 ψ' 都可以不连续。

通常，若势能在全空间均无奇性，则波函数也在全空间中有限。当势能在 $r = 0$ 点发散，且其行为是 $\frac{1}{r^s}(s < 2)$，则 ψ 在 $r = 0$ 点仍然是有限的。但当 $s \geqslant 2$ 时，会出现"朗道坠落"(Landau fall) 现象。我们在以后会深入讨论这个问题。

例 1　δ 函数势

讨论一维 δ 函数势阱。取

$$U(x) = -U_0\delta(x) \tag{2.3.28}$$

定态薛定谔方程是

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U(x))\psi = 0 \tag{2.3.29}$$

现在来求 $E < 0$ 的束缚态解。令

$$k = \sqrt{2m|E|/\hbar^2},\ V(x) = \frac{2mU(x)}{\hbar^2} = -V_0\delta(x),$$

$$V_0 = \frac{2mU_0}{\hbar^2}$$

(2.3.29) 式化为 .

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - k^2\psi + V_0\delta(x)\psi = 0 \qquad (2.3.30)$$

取 ε 为任意小正数，(2.3.30) 式对 x 作积分，积分区间取为 $(-\varepsilon, +\varepsilon)$ 得

$$\psi'(\varepsilon) - \psi'(-\varepsilon) - k^2\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\psi dx + V_0\psi(0) = 0 \qquad (2.3.31)$$

令 $\varepsilon \to 0^+$，(2.3.31) 式变成

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -V_0\psi(0) \qquad (2.3.32)$$

(2.3.32) 式说明，在势能的一阶奇点处，ψ' 不连续。但 ψ 在 $x = 0$ 处仍然是连续函数。这和上述关于边界条件的讨论一致。

为求出体系的波函数和能级，取试解

$$\psi(x) \sim e^{-k|x|} \qquad (2.3.33)$$

则由于 $|x|' = |x|/x$，得

$$\psi'(x) = -k\frac{|x|}{x}e^{-k|x|} = \begin{cases} -ke^{-kx} & x > 0 \\ ke^{kx} & x < 0 \end{cases} \qquad (2.3.34)$$

$$\psi'(0^+) - \psi'(0^-) = -2k\psi(0) \qquad (2.3.35)$$

对比边界条件(2.3.32)式，得 $k = \frac{V_0}{2} = \frac{mU_0}{\hbar^2}$。另外，直接将 (2.3.33) 式代入 (2.3.30) 式后可证明，$\psi(x) \sim e^{-k|x|}$ 满足 (2.3.30) 式。因而 $\psi(x)$ 确实是解。归一化后得

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{mU_0}{\hbar^2}}e^{-\frac{mU_0|x|}{\hbar^2}} \qquad (2.3.36)$$

相应的能级是

$$E = \frac{-\hbar^2k^2}{2m} = -\frac{mU_0^2}{2\hbar^2} \qquad (2.3.37)$$

(2.3.36)和(2.3.37)式表明，δ 势阱中的粒子，总有一个束缚态。$\psi(x)$ 对于 x 是个偶对称的波函数，随着 $|x|$ 的增加，ψ 指数衰减。

§2.4　一维方势阱

从本节起，我们将深入讨论在各种不同势场下薛定谔方程的求解问题。先考虑一维情况。

1. 一维无限深势阱

讨论一维薛定谔方程在势场

$$U(x)=\begin{cases}0 & |x|<a\\ \infty & |x|\geqslant a\end{cases}\tag{2.4.1}$$

下的解。由于在 $|x|\geqslant a$ 处，势场为无限大，因此粒子出现的几率为 0。薛定谔方程和边界条件为

$$\begin{cases}-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=E\psi & |x|<a\\ \psi=0 & |x|\geqslant a\end{cases}\tag{2.4.2}$$

在 $|x|<a$ 区域内的通解是

$$\psi=A\sin\alpha x+B\cos\alpha x$$

$$\alpha=\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}\tag{2.4.3}$$

利用边界条件 $\psi|_{x=a}=0$ 及 $\psi|_{x=-a}=0$，得

$$\begin{aligned}A\sin\alpha a+B\cos\alpha a&=0\\ -A\sin\alpha a+B\cos\alpha a&=0\end{aligned}\tag{2.4.4}$$

解是：

(i) $A=0,\cos\alpha a=0,\alpha=\dfrac{n\pi}{2a},$　(n 是奇数)

(ii) $B=0,\sin\alpha a=0,\alpha=\dfrac{n\pi}{2a},$　(n 是偶数)

代入(2.4.3)后得出体系的能级是

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}, \quad (n = 1,2,3,\cdots) \tag{2.4.5}$$

归一化后的波函数是

$$\psi_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}}\sin\frac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| \geqslant a \end{cases} \tag{2.4.6}$$

对于基态,$n = 1$,从(2.4.5)式得基态能量是$E_1 = \pi^2\hbar^2/8ma^2$。对于激发态,能级E_n与n^2成正比。能级的分布是不均匀的。由于波函数ψ_n只局限在$|x| < a$的势阱内,无穷远处的波函数为零,粒子不可能出现在无穷远处。我们把粒子只能束缚在空间的有限区域,在无穷远处波函数为零的状态称为*束缚态*。一维无限深势阱给出的波函数全部是束缚态波函数。

由(2.4.6)式可见,$n = 1$时,基态波函数在整个$|x| < a$区间中无零点。这种零点亦称为*节点*。基态波函数无节点。当$n = 2$时,$\psi_2(x = 0) = 0$,第一激发态在$|x| < a$的区间中有一个节点,余类推。可以证明,ψ_n有$(n - 1)$个节点。

另外,从(2.4.6)式还可证明,当n分别是奇数和偶数时,满足:

$$\begin{cases} \psi_n(-x) = \psi_n(x) & (n\text{ 为奇数}) \\ \psi_n(-x) = -\psi_n(x) & (n\text{ 为偶数}) \end{cases} \tag{2.4.7}$$

即n是奇数时,波函数是x的偶函数,我们称这时的波函数具有*偶宇称*;当n是偶数时,波函数是x的奇函数,我们称这时的波函数具有*奇宇称*。可以证明,在一维情况下,只有在势场满足$U(x) = U(-x)$,是x的偶函数时,波函数才具有确定的宇称。

从(2.4.6)式还可看出,在$|x| < a$的区间内,波函数实际上可看成是一个由左向右传播的行波$e^{\frac{i}{\hbar}\left(\frac{n\pi\hbar}{2a}x - E_n t\right)}$和另一个由右向左传播的行波$e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{n\pi\hbar}{2a}x + E_n t\right)}$叠加而成的驻波。这个结果是很自然

的。因为边界条件是 ψ 在 $x = \pm a$ 处为零。它的解就像一根两端固定的弦，满足波动方程的解是一系列驻波。

问题 1 若将势能为零的区间放大或缩小一倍，问体系的能级和波函数如何变化？

问题 2 若将整个势能曲线向右移动距离 a，即令 $U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < 2a \\ \infty & x \leqslant 0, x \geqslant 2a \end{cases}$ 时，体系的能级和波函数如何变化？这时的波函数还有没有确定的宇称？

2. 一维方势阱

求解势场 $U(x)$ 为

$$U(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a/2 \\ U_0 & |x| > a/2 \end{cases} \tag{2.4.8}$$

的薛定谔方程。讨论 $E < U_0$ 的情况。在 $|x| > a/2$ 区，相应的薛定谔方程是

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} - k'^2\psi = 0 \quad |x| > a/2 \tag{2.4.9}$$

$$k' = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2} \tag{2.4.10}$$

在 $x \to \pm\infty$ 时，ψ 有界的解是

$$\psi(x) = \begin{cases} A\mathrm{e}^{-k'x} & x > a/2 \\ B\mathrm{e}^{k'x} & x < -a/2 \end{cases} \tag{2.4.11}$$

在 $|x| < a/2$ 区，薛定谔方程是

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k^2\psi = 0 \tag{2.4.12}$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{2.4.13}$$

其解为

$$\psi = A'\sin kx + B'\cos kx \tag{2.4.14}$$

根据 § 2.3关于边界条件的讨论，可知虽则势能在 $x = \pm a/2$ 处有间断点，但波函数 ψ 和波函数 ψ 对 x 的一级微商 ψ' 在 $x = \pm a/2$ 处仍然连续。利用 ψ 和 ψ' 的连续条件可给出解的系数所满足的关系式。为方便起见，分两种情况讨论：

(i) 在 $|x| < a/2$ 区，取 $\psi(x) = \cos kx$，解具有偶宇称的情况：

由于 ψ,ψ' 在 $x \pm a/2$ 处连续，因此 $\frac{\psi'}{\psi} = (\ln\psi)'$ 即对数微商在 $x = \pm a/2$ 处也连续。采用对数微商的连续条件有时比直接用 ψ 和 ψ' 的连续条件更优越。因为对于 ψ'/ψ，ψ 函数的归一系数已被消去。也就是说，它已经将由 ψ 和 ψ' 的连续条件分别给出的两个方程式 通过相除而变成一个方程式，从而将两式中一些相同的系数消去。利用 $x = a/2$ 处波函数对数微商的连续条件可得

$$|(\ln\cos kx)'|_{x=a/2} = (\ln e^{-k'x})'_{x=a/2}$$

$$k\mathrm{tg}\,\frac{ka}{2} = k' \tag{2.4.15}$$

同理，由 ψ'/ψ 在 $x = -a/2$ 处的连续条件又可得 $k\mathrm{tg}\,\frac{ka}{2} = k'$，与 (2.4.15) 式相同。引入

$$\xi = \frac{ka}{2};\quad \eta = \frac{k'a}{2} \tag{2.4.16}$$

可将(2.4.15) 式改写为

$$\xi\mathrm{tg}\xi = \eta \tag{2.4.17}$$

另外，由(2.4.10) 和(2.4.13) 式又可得

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{a^2}{4}(k^2 + k'^2) = \frac{mU_0a^2}{2\hbar^2} \tag{2.4.18}$$

联立(2.4.17)及(2.4.18)式，解出 ξ,η，再由(2.4.16)式可给出能谱。

(ii) 在 $|x| < a/2$ 区，取 $\psi(x) = \sin kx$，解具有奇宇称的情况：同样，利用波函数对数微商在 $x = \pm a/2$ 处的连续条件可得

$$(\ln\sin kx)'\big|_{x=\pm a/2} = (\ln e^{\mp k'x})\big|_{x=\pm a/2}$$

即

$$-\xi\mathrm{ctg}\xi = \eta \tag{2.4.19}$$

同样，联立(2.4.18、19)式可求出相应的能谱。

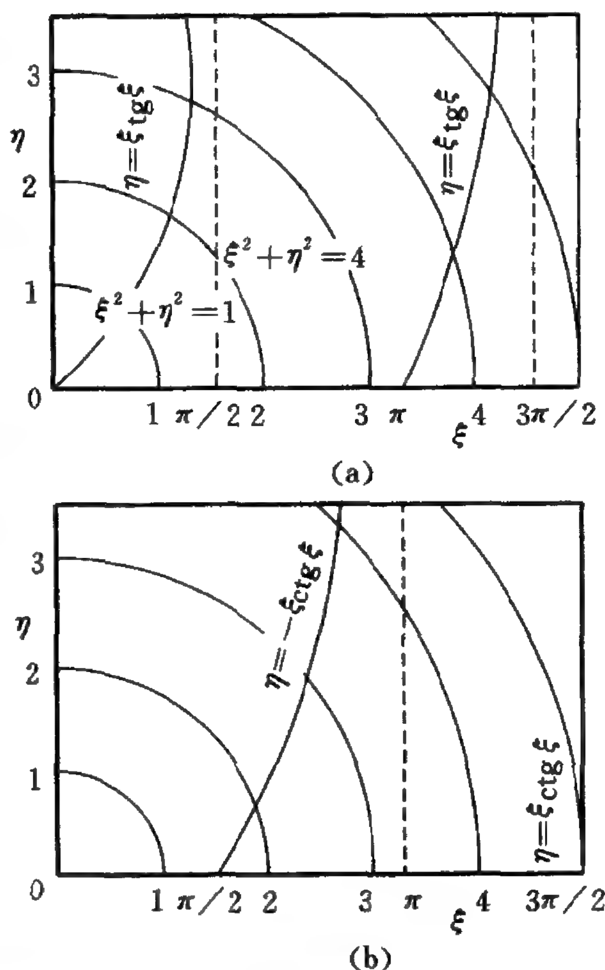


图 2.4.1　能谱的确定

(2.4.17、19) 都是超越方程，可以用图解法求出能谱。在 η—ξ 平面中分别就(2.4.17、18) 作出相应的曲线，曲线的交点表示波函数有偶宇称时相应的能谱。同样，作出(2.4.19) 式相应的曲线，它与(2.4.18) 式作出的曲线的交点表示波函数有奇宇称时相应的能谱。所得结果如图 2.4.1 所示。

由图 2.4.1 可见，对于偶宇称态(图 2.4.1a)，由于 $\eta = \xi\mathrm{tg}\xi$ 曲线经过原点，因此无论 U_0a^2 多么小，曲线 $\xi^2 + \eta^2 = \dfrac{mU_0a^2}{2\hbar^2}$ 与 $\eta = \xi\mathrm{tg}\xi$ 总有交点，这意味着至少有一个束缚态，且这个束缚态相应的宇称为偶。对于奇宇称态，由图 2.4.1b 可见，当且仅当 $\xi^2 + \eta^2 = \dfrac{mU_0a^2}{2\hbar^2} \geqslant \pi^2/4$ 时，即当 $U_0a^2 \geqslant \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2m}$ 时，曲线才有交点，才出

现奇宇称态解。

显然，一维无限深势阱的结果可作为一维方势阱的特例得出。的确。当 $U_0 \to \infty$ 时，$k' \to \infty, \eta \to \infty$，方程(2.4.17) 化为

$$\xi \operatorname{tg} \xi \to \infty, \xi = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi, \quad (n = 0,1,2,\cdots)$$

方程(2.4.19) 化为

$$-\xi \operatorname{ctg} \xi \to \infty, \xi = n\pi, \quad (n = 1,2,\cdots)$$

合并上两式，可得

$$\xi = \frac{n\pi}{2}, \quad (n = 1,2,\cdots)$$

$$\xi = \frac{k}{2}a = \frac{n\pi}{2}, \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

能级是

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad (n = 1,2,\cdots)$$

这正是势阱宽度为 a 的一维无限深势阱的能谱公式。

问题 1 假定 $U_0 a^2 = \dfrac{3\pi^2\hbar^2}{m}$，画出一维方势阱的基态及第一激发态，第二激发态波函数并讨论这些态的节点数。

问题 2 将一维无限深势阱的讨论推广到三维。求三维球对称条件下，势能 $U(r)\begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r > a \end{cases}$ 的能谱和波函数。

问题 3 求一维半壁无限高势垒

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \\ U_0 & x > a \end{cases}$$

条件下薛定谔方程的解。在这种情况下，是否 U_0 取任何值总有至少一个束缚态存在？

§2.5 一维谐振子

一般说来，间断型的势场并非严格意义下的物理势场。$U(\boldsymbol{r})$ 在物理上应该是 $\boldsymbol{r}$ 的连续函数。本节将讨论一维谐振子势场下薛定谔方程的解。在物理上，任何连续振动的体系，都可等价地看成是无穷多个谐振子的集合。辐射场可以看成是无穷多个谐振子振动发出的简谐波的叠加。固体中的晶格振动，原子核的表面振动，分子与分子之间的相互作用势，核子与核子之间的核力势，这些势场在平衡点附近的展开等等，都涉及谐振子。一维谐振子的讨论在量子力学中是非常重要的，它有许多实际应用。

一维谐振子的哈密顿量是

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \tag{2.5.1}$$

ω 是振动频率。按对应规则(2.3.4)式量子化后，其相应的薛定谔方程是

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)\psi(x) = E\psi(x) \tag{2.5.2}$$

引入无量纲变数

$$\xi = \alpha x, \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{2.5.3}$$

可将方程(2.5.2)改写成

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0 \tag{2.5.4}$$

其中

$$\lambda = 2E/\hbar\omega \tag{2.5.5}$$

通常，在求解常微分方程时，常采用“抓两头，带中间”的“策略”。

所谓“抓两头”，是指先看方程在“两头”的渐近行为。在三维情况下是看在零点和无穷远点的渐近行为；在一维情况下是看在正、负无穷远点的渐近行为。然后再“带中间”，作一个变换，使函数在两头有渐近行为规定的形式。先“抓两头”。方程(2.5.4) 在 $\xi\to\pm\infty$ 时的渐近行为是

$$\psi\to \mathrm{e}^{\pm\xi^2/2}$$

为使 $\xi\to\pm\infty$ 时，ψ 不发散，只能取 $\psi\to \mathrm{e}^{-\xi^2/2}$ 形式的解。再“带中间”：作变换

$$\psi(\xi)=H(\xi)\mathrm{e}^{-\xi^2/2} \tag{2.5.6}$$

以保证 ψ 在无穷远处的行为必然有渐近行为规定的形式。将(2.5.6) 式代入(2.5.4) 式后可得 $H(\xi)$ 满足的方程式为

$$\frac{\mathrm{d}^2H}{\mathrm{d}\xi^2}-2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi}+(\lambda-1)H=0 \tag{2.5.7}$$

除无穷远点外，方程(2.5.7) 在全平面解析。对 $H(\xi)$ 作泰勒展开

$$H(\xi)=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\xi^\nu \tag{2.5.8}$$

将(2.5.8) 式代入(2.5.7) 式，由 ξ^ν 项的系数为零，可得递推关系式。即由

$$\sum_\nu a_\nu\nu(\nu-1)\xi^{\nu-2}-2\sum_\nu a_\nu\nu\xi^\nu+(\lambda-1)\sum_\nu a_\nu\xi^\nu=0$$

得

$$a_{\nu+2}=\frac{2\nu-\lambda+1}{(\nu+1)(\nu+2)}a_\nu \tag{2.5.9}$$

当 $\xi\to\infty$ 时，级数(2.5.8) 式的行为是

$$\frac{a_{\nu+2}}{a_\nu}\xrightarrow[\nu\to\infty]{}\frac{2}{\nu} \tag{2.5.10}$$

由于级数

$$e^{\xi^2} = 1 + \xi^2 + \frac{\xi^4}{2!} + \cdots + \frac{\xi^\nu}{\left(\frac{\nu}{2}\right)!} + \frac{\xi^{\nu+2}}{\left(\frac{\nu}{2}+1\right)!} + \cdots \tag{2.5.11}$$

其相邻两项系数之比当 $\nu \to \infty$ 时也有 $\frac{2}{\nu}$ 的形式。因此当 ξ 很大时，$H(\xi)$ 与 e^{ξ^2} 的行为相同。于是在(2.5.6)式中，若 $H(\xi)$ 为无穷级数时，$\psi(\xi)$ 在 $\xi \to \infty$ 时将趋于无限大。为求出在 $\xi \to \infty$ 时，仍为有限的波函数 $\psi(\xi)$，$H(\xi)$ 必须中断为多项式。因为如果 $H(\xi)$ 是多项式，当 $\xi \to \infty$ 时，它趋于无穷的行为永远比 $e^{-\xi^2/2}$ 趋于零慢，从而保证了 $\psi(\xi)$ 在 $\xi \to \infty$ 时有限。

由递推关系(2.5.9)式可见，当取

$$\lambda = 2n + 1 \quad (n = 0,1,2,\cdots) \tag{2.5.12}$$

时，$a_{n+2}, a_{n+4}, \cdots$ 均为零。这样给出的 $H_n(\xi) = \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu \xi^\nu$ 称为厄密多项式。它有两组独立的线性无关的解，分别由 $a_0 = 0, a_1 \neq 0$ 及 $a_0 \neq 0, a_1 = 0$ 给出。$H_n(\xi)$ 的形式为

$$\begin{aligned} H_n(\xi) = {} & 2(\xi)^n - n(n-1)(2\xi)^{n-2} \\ & + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2\xi)^{n-4} \\ & + \cdots + (-1)^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{n!}{\left[\frac{n}{2}\right]!}(2\xi)^{n-2\left[\frac{n}{2}\right]} \end{aligned} \tag{2.5.13}$$

式中

$$\left[\frac{n}{2}\right] = \begin{cases} n/2 & (n\ 为偶数) \\ (n-1)/2 & (n\ 为奇数) \end{cases} \tag{2.5.14}$$

这里已按通常习惯选取最高次幂的系数 $a_n = 2^n$ 来定级数的系数。将(2.5.12)代入(2.5.5)，得

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (n = 0,1,2\cdots) \tag{2.5.15}$$

E_n 表示一维谐振子的能级。谐振子两个能级之差为

$$E_{n+1} - E_n = \hbar\omega \tag{2.5.16}$$

这正是普朗克为解释黑体辐射实验规律时所引入的假定。于是，我们就从薛定谔方程比较自然地导出了普朗克假设。不仅如此，量子力学还给出，一维谐振子具有零点能

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{2.5.17}$$

这是经典谐振子所没有的，也是普朗克假设所没有的结果。谐振子的零点能是量子效应。以后将证明，它也是不确定性原理所要求的最小能量。

一维谐振子的波函数是

$$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x) \tag{2.5.18}$$

N_n 是归一系数，满足

$$N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n n!}\right)^{1/2} \tag{2.5.19}$$

厄密多项式 $H_n(\xi)$ 具有如下性质：

① $H_n(\xi)$ 可写成

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}\left(e^{-\xi^2}\right) \tag{2.5.20}$$

② $H_n(\xi)$ 的生成函数是

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \tag{2.5.21}$$

③ 正交性：

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(\xi)H_n(\xi)\mathrm{e}^{-\xi^2}\mathrm{d}\xi = \sqrt{\pi}\,2^n n!\,\delta_{mn} \tag{2.5.22}$$

④ 递推关系：

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2nH_{n-1}(\xi) = 0 \tag{2.5.23}$$

$$H_n{}'(\xi) = 2nH_{n-1}(\xi) \tag{2.5.24}$$

⑤ 最低级的几个厄密多项式是

$$\begin{aligned} &H_0(\xi) = 1 \qquad && H_1(\xi) = 2\xi \\ &H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \qquad && H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \end{aligned} \tag{2.5.25}$$

相应的最低几个谐振子波函数是

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{\frac{1}{4}}}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}, \quad \psi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{\frac{1}{4}}}\alpha x\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \\ \psi_2(x) &= \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}\sqrt{\frac{\alpha}{2}}(2\alpha^2x^2 - 1)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \\ \psi_3(x) &= \frac{\sqrt{3}\,\alpha}{\pi^{\frac{1}{4}}}\alpha x\left(\frac{2}{3}\alpha^2x^2 - 1\right)\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2} \end{aligned} \tag{2.5.26}$$

⑥ 由于

$$H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$$

因此谐振子的波函数 $\psi(x)$ 满足

$$\psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x) \tag{2.5.27}$$

n 的奇偶性决定了 $\psi_n(x)$ 的奇偶性。一维谐振子波函数的字称是 $(-1)^n$。

⑦ 由于因子 $\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$ 无节点，因此 $\psi_n(x)$ 的节点数和 $H_n(\alpha x)$ 的节点数相同。$\psi_n(x)$ 有 n 个节点。

最后我们对经典谐振子和量子谐振子作一对比。对于处在基态的量子谐振子，其波函数的振幅 $|\psi_0(x)|^2$ 在 $x = 0$ 处有极大值，

表示谐振子在 $x=0$ 处出现的几率最大。但对于经典谐振子，在 $x=0$ 处，势能 $U(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2=0$，是极小值，因此动能 E_k 在 $x=0$ 处极大。相应地粒子通过 $x=0$ 点的速率也极大，粒子在 $x=0$ 处逗留的时间极短，出现的几率最小。经典情况和量子情况正相反。再看基态能量 $E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega$。如果用经典的方式考察，若基态能量等于势能，即若

$$\frac{1}{2}\hbar\omega=U(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{2.5.28}$$

得

$$x^2=\frac{\hbar}{m\omega}=\frac{1}{\alpha^2}$$

时，动能为零。粒子只能局限在 $|\alpha x|\leqslant 1$ 的区域内运动。单摆就是个很好的例子，它的摆幅只能局限在一定范围内。但对量子力学，情况就完全不同了。粒子出现在空间某一范围的几率由波函数振幅的平方在该范围中的值给出。对于基态波函数，粒子出现在 $\alpha x>1$ 区域中的几率是

$$\int_1^\infty e^{-\xi^2}d\xi\Big/\int_0^\infty e^{-\xi^2}d\xi=0.16 \tag{2.5.29}$$

这些结果说明，对于基态，经典结果和量子结果有很大的区别。

图 2.5.1 画出了谐振子 $n=0,1,2,3,4$ 的最低几个波函数 $\psi_n(x)$ 及 $|\psi_n(x)|^2$。图中，势用长虚线画出，它是一条抛物线。束缚态的能谱用右边的水平线指出。这些水平线在左边画成短虚线，用这些短虚线分别作为图 a 中 $\psi_n(x)$ 的零线和图 b 中 $|\psi_n(x)|^2$ 的零线。

但是，当 n 很大时，可以证明，量子情况和经典情况的区别不大。在经典力学中，在 $x\to x+dx$ 中找到质点的几率与在 dx 区间中粒子逗留的时间 dt 成正比，即有

$$w(x)\mathrm{d}x = C\mathrm{d}t$$

$$w(x) = \frac{C}{\mathrm{d}x/\mathrm{d}t} = \frac{C}{v}$$

对于谐振子，$x = a\sin(\omega t + \delta)$，在 x 点的速率 v 为

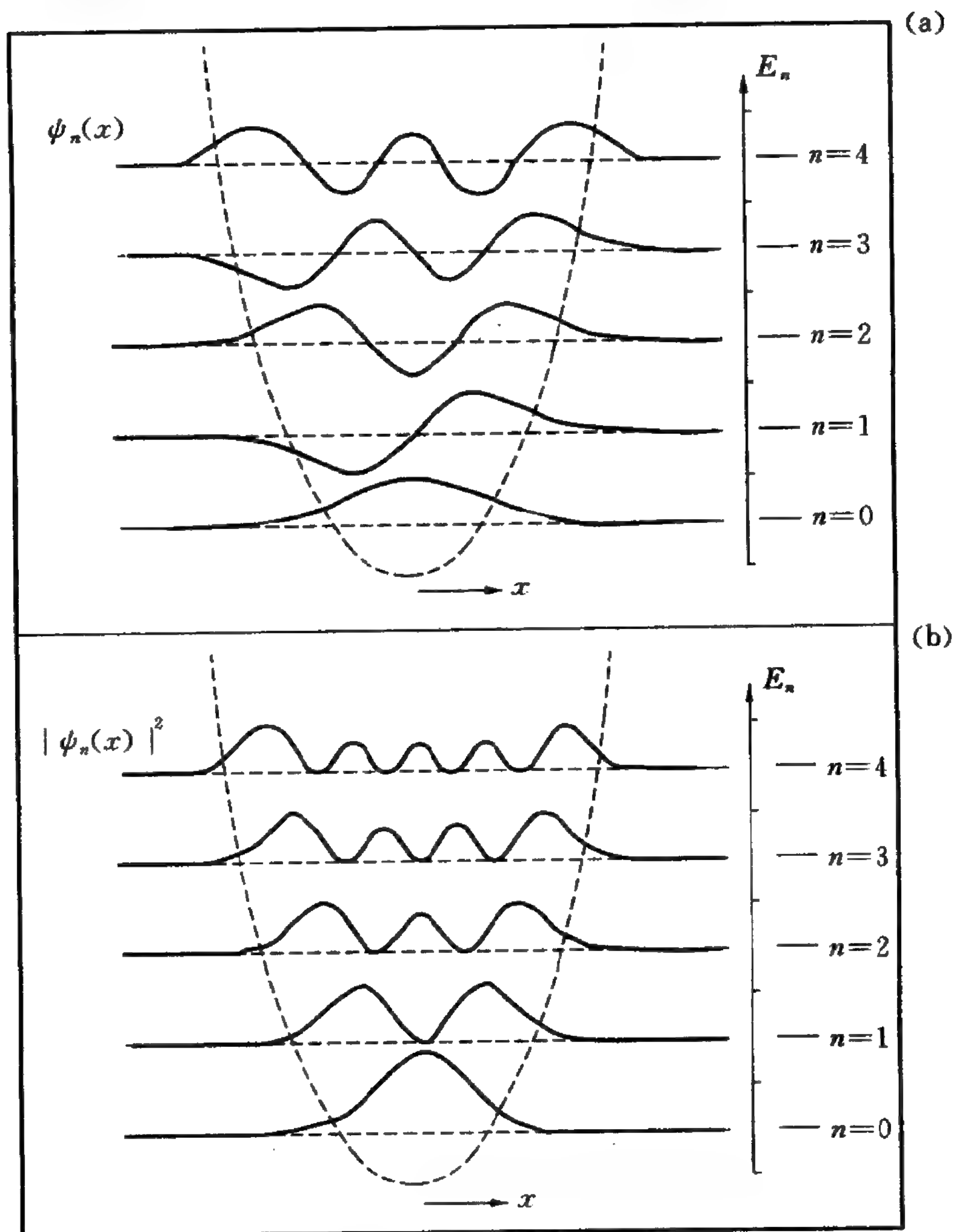


图 2.5.1　谐振子的波函数和能级图

$$v = \mathrm{d}x/\mathrm{d}t = a\omega\cos(\omega t + \delta) = a\omega\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{1/2}$$

即 $w(x)$ 与 $\left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right)^{-1/2}$ 成正比。图 2.5.2 画出了 $n = 10$ 时的 $|\psi_n(x)|^2$ 及其与经典的对比。虚线表示经典的几率密度。由图可见，量子情况和经典情况的区别仅在于 $|\psi_n(x)|^2$ 绕平均值迅速振荡。在 n 越大时，经典的几率密度与量子的几率密度越相似。

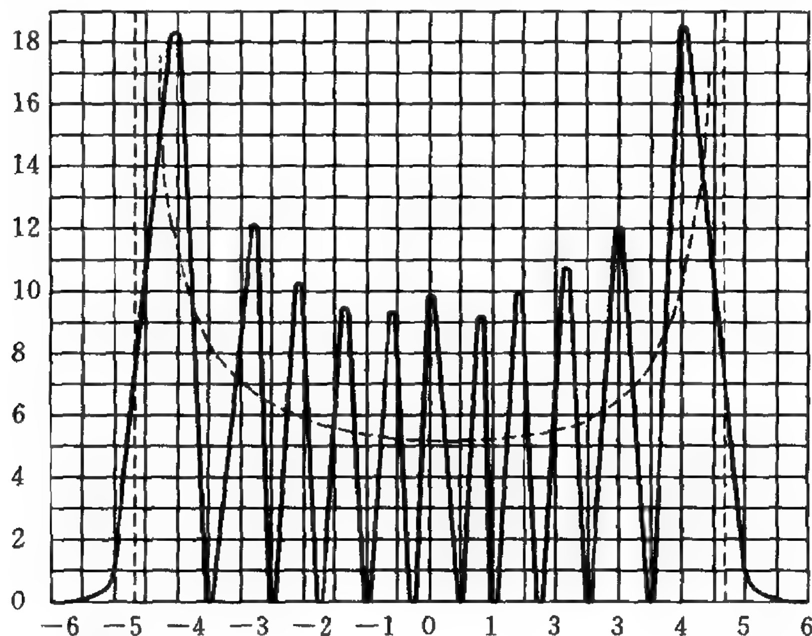


图 2.5.2　$n = 10$ 时线性谐振子的几率密度

§2.6　一维薛定谔方程的普遍性质

一维定态薛定谔方程具有许多非常重要的普遍性质。利用这些性质，有助于求薛定谔方程的解；或找出解后，验证解的正确性。或者直接画出波函数，掌握波函数给出的物理图象。

这些普遍性质，总结如下：

(1) 一维非奇性势的薛定谔方程的束缚态无简并。

在量子力学中，常把一个能级对应多个相互独立的能量本征

函数，或者说，多个相互独立的能量本征函数具有相同能量本征值的现象称为简并。而把对应的本征函数的个数称为简并度。但对一维非奇性势的薛定谔方程，可以证明一个能量本征值对应一个束缚态，无简并。由薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]\psi=0 \tag{2.6.1}$$

可见，若 ψ_1 和 ψ_2 对应同一个能量 E，且 $U(x)$ 无奇性，则

$$\psi_1''/\psi_1=-\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]=\psi_2''/\psi_2 \tag{2.6.2}$$

即

$$\psi_1''\psi_2-\psi_1\psi_2''=(\psi_1\psi_2'-\psi_2\psi_1')'=0$$

$$\psi_1'\psi_2-\psi_1\psi_2'=\text{const.} \tag{2.6.3}$$

若 ψ_1 和 ψ_2 均为束缚态，必满足 $\psi_1|_{x\to\infty}=0$，$\psi_2|_{x\to\infty}=0$ 的边界条件。利用这个条件，可定出(2.6.3)式中的积分常数为零：

$$\psi_1'\psi_2-\psi_1\psi_2'=0 \tag{2.6.4}$$

即

$$\left(\ln\frac{\psi_1}{\psi_2}\right)'=0,\psi_1=C\psi_2 \tag{2.6.5}$$

ψ_1 和 ψ_2 只能差一个常数因子 C，因此它们表示同一个束缚态。

(2) 一维束缚态波函数可取为实函数。

由于势场 $U(x)$ 是实函数，故 ψ 和 ψ^* 满足同样的一维定态薛定谔方程，且具有相同的能量 E。按性质(1)，ψ^* 与 ψ 只能差一个常数因子

$$\psi^*=C\psi, \tag{2.6.6}$$

或

$$\psi=C^*\psi^*=C^*C\psi=|C|^2\psi \tag{2.6.7}$$

故常数 $C=\mathrm{e}^{i\delta}$，δ 为实数。在非相对论量子力学中，由于波函数的

相角不确定性，无妨选择 $\delta=0$，而使 $\psi^*=\psi$，波函数取为实数。

(3) 一维束缚态本征函数的一般图象如下：

由(2.6.1)式可知：

当 $U(x)<E$ 时，ψ'' 与 ψ 反号。当 $\psi>0$ 时，$\psi''<0$，波函数是个凸函数；当 $\psi<0$ 时，$\psi''>0$，波函数是个凹函数。这时将出现振荡解(图 2.6.1)。

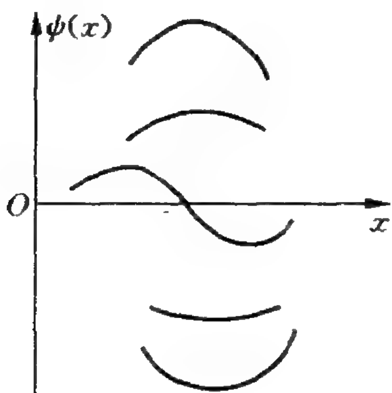


图 2.6.1　波函数为凹函数

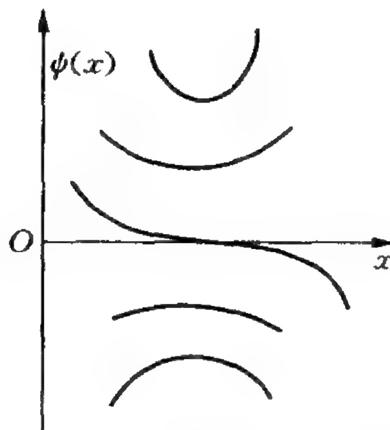


图 2.6.2　波函数为凸函数

当 $U(x)>E$ 时，ψ'' 和 ψ 同号。当 $\psi>0$ 时，$\psi''>0$，波函数是个凹函数；当 $\psi<0$ 时，$\psi''<0$，波函数是个凸函数。这时将出现指数型的衰减解(图 2.6.2)。

利用波函数这些图象，可以画出在各个不同势能区内的波函数，然后通过边界上的连接条件得出波函数的草图。反之，若已知波函数的图象，也可定性地给出势场 $U(x)$ 的大致形式。

问题 1　利用一维束缚态本征函数在各个不同势能区的图象，画出一维方势阱的基态及第一激发态的草图。

问题 2　一个粒子在一维势场 $U(x)$ 中运动。它的两个实数的定态本征函数 ψ_A,ψ_B 如图 2.6.3 所示。画出势场 $U(x)$ 的草图，并标出相应于这两个定态的能量。若还存在一个定态，它所相应的能量比上两个能量低，画出它的本征函数。

(4) 一维薛定谔方程的朗斯基式(Wronskian)。

上面对一维薛定谔方程解的性质作了一些定性的、物理的讨

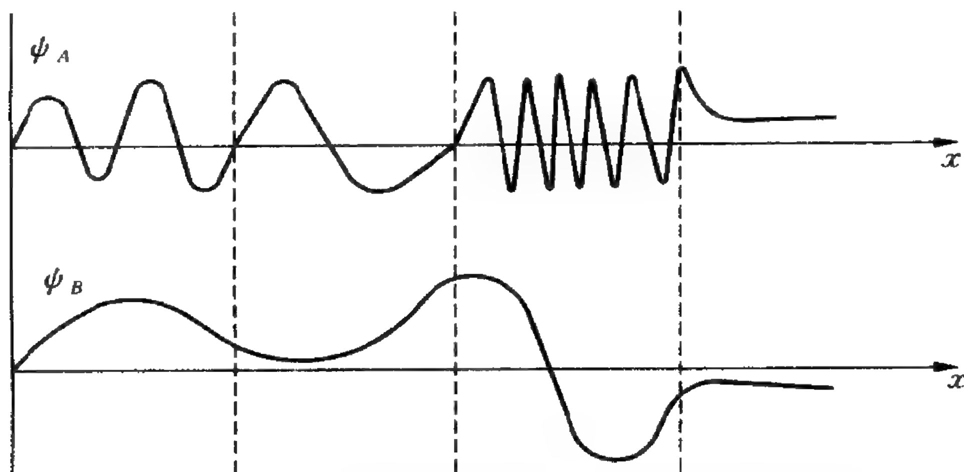


图 2.6.3　一定势场中的两个定态波函数的图形

论。为进一步研究一维薛定谔方程的普遍性质，现在讨论一维薛定谔方程的数学特色，主要研究它的朗斯基式。

令 $\varepsilon = \dfrac{2mE}{\hbar^2}, V(x) = \dfrac{2mU(x)}{\hbar^2}$，(2.6.1) 式可改写为

$$\psi'' + [\varepsilon - V(x)]\psi = 0 \qquad (2.6.8)$$

设实函数势场 $U(x)$ 有下界，且在整个区间$(-\infty, +\infty)$中分段连续。定义函数 ψ_1, ψ_2 的朗斯基式为

$$W(\psi_1, \psi_2) \equiv \begin{vmatrix} \psi_1 & \psi_2 \\ \psi_1' & \psi_2' \end{vmatrix} \equiv \psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1' \qquad (2.6.9)$$

$W(\psi_1, \psi_2)$ 具有下述性质：

(i) $W(\psi_1, \psi_2)$ 对交换 ψ_1 和 ψ_2，具有反对称性。

(ii) 若在 $x = x_0$ 时，$W(\psi_1, \psi_2) = 0$，则在 $x = x_0$ 点 ψ_1, ψ_2 的对数微商相等。的确，由

$$W(\psi_1, \psi_2)|_{x_0} = \psi_1(x_0)\psi_2'(x_0) - \psi_2(x_0)\psi_1'(x_0) = 0$$

得
$$\left.\frac{\mathrm{d}\ln\psi_1}{\mathrm{d}x}\right|_{x_0} = \left.\frac{\mathrm{d}\ln\psi_2}{\mathrm{d}x}\right|_{x_0}$$

(iii) 若 $W(\psi_1, \psi_2)$ 在 x 的整个区间$(-\infty, +\infty)$中恒为零，则

$\psi_1 = C\psi_2$,C 是常数。

问题 3 利用朗斯基行列式的上述性质,证明一维束缚态的性质(1) 和(2)。

(iv) 朗斯基定理:若 ψ_1 和 ψ_2 分别是方程

$$\psi_1'' + F_1(x)\psi_1 = 0 \tag{2.6.10}$$

$$\psi_2'' + F_2(x)\psi_2 = 0 \tag{2.6.11}$$

的解,而且在区间(a,b) 中函数 $F_1(x)$ 和 $F_2(x)$ 分段连续,则它们的朗斯基式满足

$$W(\psi_1,\psi_2)\Big|_a^b = \int_a^b [F_1(x) - F_2(x)]\psi_1\psi_2 \mathrm{d}x \tag{2.6.12}$$

证明:以 ψ_2 乘(2.6.10),以 ψ_1 乘(2.6.11),相减后得

$$[\psi_2\psi_1'' - \psi_1\psi_2''] + (F_1 - F_2)\psi_1\psi_2 = 0 \tag{2.6.13}$$

(2.6.13) 式左端第一项等于 $-\dfrac{\mathrm{d}W(\psi_1,\psi_2)}{\mathrm{d}x}$,移项积分后即得(2.6.12) 式。证毕。

将朗斯基定理应用于(2.6.8),令 ψ_1 和 ψ_2 分别是方程(2.6.8)式对应于 $\varepsilon = \varepsilon_1$ 及 $\varepsilon = \varepsilon_2$ 的两个解,则显然有

$$W(\psi_1,\psi_2)\Big|_a^b = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\int_a^b \psi_1\psi_2 \mathrm{d}x \tag{2.6.14}$$

由(2.6.14) 式可见,若 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$,则 $W(\psi_1,\psi_2)$ 与 x 无关。

(v) 关于波函数的对数微商随能量本征值变化的定理。

记 $\psi(x,\varepsilon)$ 是方程(2.6.8) 的解。它的对数微商记为 $\dfrac{\mathrm{d}\ln\psi}{\mathrm{d}x} = f(x,\varepsilon)$,$f(x,\varepsilon)$ 在 $x = a$ 点有固定值 $f(a,\varepsilon)$。则有

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{\psi^2(x,\varepsilon)}\int_a^x \psi^2(y,\varepsilon)\mathrm{d}y \tag{2.6.15}$$

因此,对于固定的 x,f 是 ε 的单调函数,当 $x < a$ 时,$\dfrac{\partial f}{\partial \varepsilon} > 0$,$f$ 是

ε 的单调上升函数；当 $x > a$ 时，$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} < 0$，$f$ 是 ε 的单调下降函数。

证明：给定 $x = a$ 点波函数 ψ 的值及 ψ' 的值，令

$$\psi(a,\varepsilon) = \psi_a \quad 及\ \psi'(a,\varepsilon) = \psi_a'$$

则由于边界条件给定，方程((2.6.8)的解完全决定。现在改变 ε 但保持边界条件不变。$\psi(x,\varepsilon)$ 是 ε 的连续函数，记两个无限接近的值 $\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon$ 所对应的两个无限接近的波函数为 $\psi, \psi + \delta\psi$，在区间 (a,b)，由(2.6.14)式得

$$W(\psi, \psi + \delta\psi)\Big|_a^b = -\delta\varepsilon\int_a^b \psi^2 \mathrm{d}x \qquad (2.6.16)$$

又因

$$\begin{aligned} W(\psi, \psi + \delta\psi) &= \psi(\psi + \delta\psi)' - (\psi + \delta\psi)\psi' \\ &= \psi\delta\psi' - \psi'\delta\psi = W(\psi, \delta\psi) \end{aligned}$$

而

$$\frac{\mathrm{d}\ln\psi}{\mathrm{d}x}\Big|_{x=a} = \frac{\psi'}{\psi}\Big|_{x=a} = f(a,\varepsilon) = \text{const.}$$

故在 $x = a$ 点有

$$\begin{aligned} W(\psi, \psi + \delta\psi)|_{x=a} = W(\psi, \delta\psi)|_{x=a} &= \begin{vmatrix} \psi & \delta\psi \\ \psi' & \delta\psi' \end{vmatrix}_{x=a} \\ &= f(a,\varepsilon)(\psi\delta\psi - \psi\delta\psi) = 0 \end{aligned} \qquad (2.6.17)$$

另一方面，对任何 x 值，均有

$$\begin{aligned} W(\psi, \psi + \delta\psi) = W(\psi, \delta\psi) &= \psi\delta\psi' - \psi'\delta\psi \\ &= \psi^2\delta\left(\frac{\psi'}{\psi}\right) = \psi^2\delta f \end{aligned} \qquad (2.6.18)$$

将(2.6.18)式代入(2.6.16)式，注意到(2.6.17)式，得

$$-\psi^2\delta f\Big|_{x=b} = \delta\varepsilon\int_a^b \psi^2 \mathrm{d}x$$

换言之，即

$$\left.\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right|_{x=b}=-\frac{1}{\psi^2(b)}\int_a^b \psi^2(x)\mathrm{d}x$$

这就是(2.6.15)式，证毕。

注意，在上述证明中，只要求$U(x)$分段连续，且有下界，与势场的具体形状无关，因此，它是个非常普遍的定理。

(5) 能量本征函数的渐近行为。

一维薛定谔方程(2.6.8)式的通解在区间$(-\infty, +\infty)$的渐近行为依赖于$x\to\pm\infty$时$E-U(x)$的符号。以$x\to+\infty$为例。可以证明：

当$E>U(x)$时，$\psi(x)\xrightarrow[x\to\infty]{} A\sin(kx+\varphi)$，其中$A,\varphi$是任意常数。$\psi(x)$在无穷远处的渐近解是振荡解。

当$E<U(x)$时，$\psi(x)$有一个$x\to\infty$时趋于零的特解，形式为$\psi(x)\xrightarrow[x\to\infty]{}\exp(-Mx)$，其中$M$是某一大于零的常数。而所有其他的解，至少和$\exp(Mx)$一样快地趋于无穷大。

上面的结果可以用朗斯基定理及朗斯基行列式的性质予以证明。有兴趣的读者可以自己试证。

问题4 试写出$x\to-\infty$时，当$E>U(x)$和$E<U(x)$时，波函数$\psi(x)$的渐近形式。

(6) 本征值谱的性质。

记$\lim\limits_{x\to\pm\infty}U(x)=U_\pm$，且为确定起见，设$U_+<U_-$，则

(i) 当$E>U_-$时，在区间$(-\infty, +\infty)$的两端$E-U(x)$恒正，因此本征函数是振荡解。本征值是连续谱，而且二度简并。由于在$x\to\pm\infty$时，波函数不趋于零，因此这是非束缚态解，表示散射态。

(ii) 当$U_->E>U_+$时，在$x\to-\infty$处，$E-U(x)$为负，因此在这个渐近区中只有一个指数衰减的解保持有界。在另一个渐近区中，在$x\to+\infty$处，$E-U(x)$为正，它的解是个无限振荡的

解。在这种情况下的本征值谱是连续的，且无简并。相应的解也是非束缚态解。

(iii) 当 $E < U_+$ 时，本征值谱分立，是束缚态解。这时的解无简并。

利用朗斯基式可以对上述结果作一说明。由于 $E - U(x)$ 在两渐近区均为负，若存在束缚态，它必然是个指数衰减的解且在正、负无穷远处为零。但它只对分立的 E 值存在。事实上，若令 ψ_- 为在 $x \to -\infty$ 时为零的解，ψ_+ 为 $x \to +\infty$ 时为零的解。f_- 和 f_+ 分别是它们在 x 轴某一有限点处的对数微商，则当且仅当在 x 轴某一点处 $\psi_- = \psi_+$ 且 $f_- = f_+$ 时，相应的 E 才是本征值。利用波函数的对数微商随能量本征值变化的定理，对于固定的 x，若取 $a = +\infty$，f_+ 是个单调上升函数；同理，若取 $a = -\infty$，f_- 是个单调下降的函数，因此这两个函数相等时给出的 E 值必然是分立的，且必无简并。

(7) 束缚态的节点数。

基态无节点。可以证明，若按能量递增的方式排列束缚态，每提高一个，多一个节点。即第一个激发态有一个节点，第 n 个激发态有 n 个节点，余类推。

现在说明上述结论。取相邻的两个本征函数 ψ_1 和 ψ_2 为实数，相应的能量 $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$，并取 ψ_1 两个顺着次序的零点 a 和 b 为积分限，则由(2.6.14)式得

$$\psi_2\psi_1'\Big|_a^b = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\int_a^b \psi_1\psi_2 \mathrm{d}x \qquad (2.6.19)$$

在区间(a,b)中，ψ_1 同号，不失普遍性，取为 $\psi_1 > 0$，因为 a，b 分别是 ψ_1 的零点，故必有 $\psi_1'(a) > 0$，$\psi_1'(b) < 0$，因而 ψ_2 在区间(a,b)中肯定变号。如若不然，则方程(2.6.19)式右端必然与 ψ_2 同号，但左端必与 ψ_2 反号，从而矛盾。故 ψ_2 在(a,b)中至少必有一个零点。

设 ψ_1 有 n_1 个节点，则这些节点必然将$(-\infty, +\infty)$区间分为$(n_1 + 1)$个分区间。在每一个分区间，ψ_2 至少有一个零点。因此 ψ_2

至少有 $n_1 + 1$ 个零点。

利用波函数对数微商随能量变化的定理，可以进一步依次证明，基态无节点，第二个本征函数即第一激发态有一个节点，……第 n 个本征函数有 $(n-1)$ 个节点。作为练习，请读者自己证明。

(8) 若势场 $U(x)$ 具有偶对称性

$$U(x) = U(-x) \tag{2.6.20}$$

则束缚态本征函数 $\psi(x)$ 可具有确定的宇称。

证明：当 $x \to -x$ 时，由于 $U(x) = U(-x)$，故 H 不变。若 $\psi(x)$ 是 H 相应于能量本征值 E 的本征函数

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

则

$$H\psi(-x) = E\psi(-x)$$

仍然保持正确，因此偶函数 $\psi(x) + \psi(-x)$ 和奇函数 $\psi(x) - \psi(-x)$ 也是相应于同一个本征值 E 的本征函数，而且 $\psi(x) + \psi(-x)$ 及 $\psi(x) - \psi(-x)$ 两个函数不可能同时为零。

对于束缚态，本征值 E 不简并。$\psi(x)$ 只能是 $\psi(x) + \psi(-x)$ 或 $\psi(x) - \psi(-x)$ 中不全为零（另一个必然全为零）的那一个的倍数。因此能谱中不简并的部分所对应的本征函数有完全确定的宇称。又因奇函数有奇数个节点，偶函数有零或偶数个节点。而基态无节点，本征函数总是偶的，因此若将本征函数按能量本征值递增的顺序排列，则它们的宇称必然是偶奇交替的。

对于散射态，一维连续谱的本征值都是二度简并的。但一个简并本征值的本征函数，总可以写成两个具有完全确定的宇称的函数的线性组合。

(9) 当 $U(x)$ 为实数时，一维薛定谔方程两个分立的本征值对应的本征函数正交，经归一化后，有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(x)\psi_j(x)\mathrm{d}x = \delta_{ij} \tag{2.6.21}$$

$$\delta_{ij} \equiv \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \tag{2.6.22}$$

在(2.6.14)式中取 $a \to -\infty, b \to +\infty$，对于分立谱，其本征函数在无穷远处为零，因此 $W(\psi_i, \psi_j)|_{-\infty}^{\infty} = 0$，又因 $\varepsilon_i \neq \varepsilon_j$，得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i \psi_j \mathrm{d}x = 0 \quad (i \neq j) \tag{2.6.23}$$

注意一维束缚态波函数 ψ_i 可取为实数，可取 $\psi_i = \psi_i^*$，代入(2.6.23)式后即得(2.6.21)式。

§2.7 一维可解势

在量子力学中，能严格求解的势场不太多。在一维定态情况下，比较重要的能严格求出束缚态能级和波函数的势场，除上面介绍的一维 δ 函数势阱，一维方势阱，一维谐振子之外，较重要的还有：

1. 线性势

粒子在均匀电场或在重力场中运动，势场与 x 成正比。例如对引力场

$$V(x) = mgx \tag{2.7.1}$$

相应的边界条件是

$$\psi(0) = 0$$

$$\psi(\infty) = 0$$

引入变换

$$\xi = \frac{x}{l} - \lambda \tag{2.7.2}$$

$$l^3 = \frac{\hbar^2}{2m^2 g}, \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{\lambda}{l^2}$$

l 称为特征长度，相应的薛定谔方程是

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \xi\psi = 0 \qquad (2.7.3)$$

它的解是$\frac{1}{3}$阶的贝塞耳函数。满足边界条件的解是艾里(Airy)函数

$$\psi = C\frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{\xi}{3}}K_{1/3}\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right) \equiv CAi(\xi)(\xi > 0)$$

$$\psi = \frac{C}{3}\sqrt{|\xi|}\left\{J_{1/3}\left(\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right) + J_{-\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}\right)\right\}$$
$$= CA_i(\xi) \quad (-\lambda \leqslant \xi \leqslant 0) \qquad (2.7.4)$$

相应的能量本征值 λ 是艾里函数的零点，由

$$A_i(-\lambda) = 0 \qquad (2.7.5)$$

给出(见表 2.7.1)。

表 2.7.1 $A_i(-\lambda_n) = 0$ 的零点

n	λ_n	n	λ_n
1	2.338	6	9.023
2	4.088	7	10.040
3	5.521	8	11.009
4	6.787	9	11.936
5	7.944	10	12.829

当 $n \gg 1$，相应的能量本征值可由下式给定：

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ml^2}\left\{\frac{3\pi}{4}\left(2n - \frac{1}{2}\right)\right\}^{\frac{2}{3}} \quad (n \gg 1) \qquad (2.7.6)$$

2. 普薛耳 - 特勒(Pöschl-Teller) 势

$$V(x) = \frac{1}{2}V_0\left\{\frac{K(K-1)}{\sin^2\alpha x} + \frac{\lambda(\lambda-1)}{\cos^2\alpha x}\right\}$$

$$V_0 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m}, \qquad K > 1, \lambda > 1$$

在区间 $0 \leqslant x \leqslant \frac{\pi}{2\alpha}$ 处，在边界条件 $\psi(x = 0) = 0$ 及 $\psi\left(x = \frac{\pi}{2\alpha}\right) = 0$ 下，本征函数为

$$\psi_n(x) = C\sin^K \alpha x \cos^\lambda \alpha x F\left(-n, K + \lambda + n, K + \frac{1}{2}, \sin^2 \alpha x\right) \tag{2.7.7}$$

式中，C 为归一常数，F 是超比级数。相应的能谱为

$$E_n = \frac{1}{2} V_0 (K + \lambda + 2n)^2 \tag{2.7.8}$$

3. 周期性势场

对周期性势场

$$V(x + na) = V(x) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots)$$

它的波函数和能谱结构有如下特点：

(a) 弗洛盖(Floquet)定理

对周期性势场下的能量本征函数，总存在下述形式的解

$$\psi(x + a) = \lambda \psi(x) \quad (\lambda \text{ 为常数})$$

或

$$\psi(x + na) = \lambda^n \psi(x) \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \tag{2.7.9}$$

(b) 布洛赫(Bloch)定理

在周期性势场中，能量本征函数可写成

$$\psi(x) = e^{ikx} \Phi_k(x) \tag{2.7.10}$$

$\Phi_k(x)$ 满足

$$\Phi_k(x + a) = \Phi_k(x) \tag{2.7.11}$$

具有周期性，k 为实数，在

$$-\frac{\pi}{a}<k<\frac{\pi}{a}$$

的区间中取值。波函数(2.7.10)的 $\psi(x)$ 称为布洛赫波，k 称为布洛赫波数。

(c) 能带结构

周期性势场中的能量本征值具有能带结构。若 $U_1(x)$ 和 $U_2(x)$ 是在 $0\leqslant x\leqslant a$ 范围内的薛定谔方程的任意两个线性无关解，则决定能量本征值的方程是

$$\frac{[U_1(0)U_2'(a)+U_1(a)U_2'(0)]-[U_2(0)U_1'(a)+U_2(a)U_1'(0)]}{2(U_1U_2'-U_2U_1')}=\cos ka \tag{2.7.12}$$

由于 $|\cos ka|\leqslant 1$，只有满足这一条件的能量值才被允许。这种能级所构成的能带称为导带。不允许的范围称为禁带。

$$ka=n\pi \quad n=1,2,3,\cdots$$

是禁带和导带的交界。

(d) 狄拉克梳

$$U(x)=V_0\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\delta(x+na)$$

可以证明，决定能量本征值的方程是

$$\cos k_1a+\frac{\Omega}{k}\sin k_1a=\cos ka \tag{2.7.13}$$

式中

$$E=\frac{\hbar^2k_1^2}{2m},\quad \Omega=mV_0/\hbar^2$$

导带满足的条件是

$$|\cos[k_1a-\mathrm{tg}^{-1}(\Omega/k_1)]|\leqslant\frac{1}{\sqrt{1+\Omega^2/k_1^2}} \tag{2.7.14}$$

由(2.7.15)式解出 ka,则能谱是

$$E = \frac{\hbar^2}{2ma^2}(k_1 a)^2 \qquad (2.7.15)$$

4. 势 场 为

$$U(x) = V_0\left(\frac{a}{x} - \frac{x}{a}\right)^2 \quad (x > 0)$$

引入代换

$$\xi = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar\, a}x^2, \quad \psi = \mathrm{e}^{-\xi/2}\xi^{\nu/2}u(\xi)$$

$$\nu = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2} + 1} + 1\right) \qquad (2.7.16)$$

后,可以证明,函数 $u(\xi)$ 满足合流超比方程。从而可解得本征函数是

$$\psi_n = C_n x^\nu \mathrm{e}^{-\sqrt{\frac{mV_0}{2\hbar^2a^2}}x^2} F\left(-n, \nu + \frac{1}{2}, \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2a^2}}x^2\right) \qquad (2.7.17)$$

F 是合流超比函数。能级是

$$E_n = \frac{2\hbar}{a}\sqrt{\frac{2V_0}{m}}\left\{n + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\left(\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2} + 1} - \sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2}}\right)\right\} \qquad (2.7.18)$$

这个能谱相当于圆频率为 $\omega = \sqrt{\frac{8V_0}{ma^2}}$,零点能为

$$E_0 = \frac{2\hbar}{a}\sqrt{\frac{2V_0}{m}}\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{4}\left(\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2} + 1} - \sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2}}\right)\right]$$

的线性谐振子能谱。

5. 双曲函数势

$$V(x) = -\frac{V_0}{\mathrm{ch}^2 \frac{x}{a}}$$

引入代换

$$\psi = \left(\mathrm{ch}\,\frac{x}{a}\right)^{-2\lambda} u, \quad \lambda = \frac{1}{4}\left[\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2} + 1} - 1\right]$$

$$z = -\,\mathrm{sh}^2\,\frac{x}{a}, \quad \kappa = \sqrt{-\,mEa^2/2\hbar^2}$$

可证明 $u(z)$ 满足的方程为超比方程，相应的解是

$$u_1 = F\left(-\lambda + \kappa, -\lambda - \kappa, \frac{1}{2}, z\right),$$

$$\lambda - \kappa = n \quad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$

$$u_2 = \sqrt{z}\,F\left(-\lambda + \kappa + \frac{1}{2}, -\lambda - \kappa + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, z\right),$$

$$\lambda - \kappa - \frac{1}{2} = n \quad (n = 0, 1, 2, \cdots) \qquad (2.7.19)$$

能级是

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\hbar^2} + 1} - \left(n + \frac{1}{2}\right)\right]^2$$

$$(n = 0, 1, 2, \cdots) \qquad (2.7.20)$$

6. 三角函数势

$$V(x) = V_0 \mathrm{ctg}^2\,\frac{\pi}{a}x \quad (0 < x < a)$$

引入代换

$$\psi = \left(\sin\frac{\pi}{a}x\right)^{-2\lambda} u, \quad \lambda = \frac{1}{4}\left[\sqrt{\frac{8mV_0a^2}{\pi^2\hbar^2} + 1} - 1\right]$$

$$\nu = \sqrt{\frac{ma^2}{2\hbar^2\pi^2}(E + V_0)}, z = \cos^2\frac{\pi x}{a}$$

可证明 $u(z)$ 满足的方程是超比方程。从而解得波函数是

$$\psi_n = C_n\left(\sin\frac{\pi x}{a}\right)^{-2\lambda} F\left(-\frac{n}{2} - 2\lambda, \frac{n}{2}, \frac{1}{2}; \cos^2\frac{\pi x}{a}\right), \quad (n \text{ 为奇数})$$

$$\psi_n = C_n\left(\sin\frac{\pi x}{a}\right)^{-2\lambda}\cos\frac{\pi x}{a} F\left(-\frac{n}{2} - 2\lambda + \frac{1}{2}, \frac{n}{2} + \frac{1}{2}, \frac{3}{2}; \cos^2\frac{\pi x}{a}\right), \quad (n \text{ 为偶数}) \qquad (2.7.21)$$

能级是

$$E_n = (n^2 + 4n\lambda - 2\lambda)\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}, \quad (n = 1,2,3,\cdots) \qquad (2.7.22)$$

除这些势场外，许多间断势也可用类似方法求解。作为练习，建议读者选择上述部分势场求解，并验证上述各式的正确性。

例 1　求决定半壁无限高势垒束缚态能级的方程式。

解：　半壁无限高势垒的势场为

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < a \\ U_0 & x > a \end{cases} \qquad (2.7.23)$$

讨论 $E < U_0$ 情况。显然有

$$x < 0: \quad \psi = 0 \qquad (2.7.24)$$

$$0 < x < a: \psi = A\sin(kx + \delta) \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} > 0 \qquad (2.7.25)$$

$$x > a: \quad \psi = Be^{-k'x} \qquad k' = \sqrt{2m(U_0 - E)/\hbar^2} > 0 \qquad (2.7.26)$$

由边界条件 $\psi(0)=0$,代入(2.7.25)式得 $\delta=0,\psi=A\sin kx$,在(2.7.26)式中我们已用了 $x\to+\infty$ 时 $\psi\to0$ 的边界条件。再由 $x=a$ 处 ψ'/ψ 连续,得

$$\operatorname{ctg}ka=-k'/k<0$$

或改写成

$$\sin ka=\pm ka/k_0a,\quad k_0=\sqrt{\frac{2mU_0}{\hbar^2}}>0 \qquad (2.7.27)$$

(2.7.27)式是决定能级的方程式,我们可用图解法求出相应的能级。

与对称势阱不同,半壁无限深势阱中的粒子不一定存在束缚态。至少存在一个束缚态的条件是 $ka=\pi/2$ 时,$ka/k_0a\leqslant1$,即 $k_0a>\pi/2$ 或写成 $U_0a^2\geqslant\pi^2\hbar^2/8m$。

例 2 设粒子在半壁无限高,半壁谐振子势

$$U(x)=\begin{cases}\infty & x<0\\ \dfrac{m\omega^2x^2}{2} & x>0\end{cases} \qquad (2.7.28)$$

中运动,求该粒子的能谱。

解:在 $x\leqslant0$ 区,由于 $U(x)\to\infty$,因此 $\psi=0$,这意味着整个波函数 ψ 在 $x=0$ 处过零点。而在 $x>0$ 区,波函数满足谐振子的微分方程。考虑到谐振子的解当 n 为奇数时,ψ_n 是奇函数;当 n 为偶数时,ψ_n 是偶函数。而奇函数必过零点。因此可见,粒子的能谱为

$$E_k=\begin{cases}\hbar\omega\left(n+\dfrac{1}{2}\right) & n=2k+1\quad(n=1,3,5,\cdots)\\ \hbar\omega\left(2k+\dfrac{3}{2}\right) & (k=0,1,2,\cdots)\end{cases}$$

(2.7.29)

波函数是

$$\psi = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ N_{2k+1}\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_{2k+1}(\alpha x), \alpha = \sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}, (k = 0,1,2,\cdots) \end{cases}$$

(2.7.30)

§2.8 势垒贯穿

前面讨论了束缚态。现在开始讨论散射态。首先讨论一维空间中的势垒贯穿问题。以方势垒为例，设势场为

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x < 0, x > a \end{cases} \tag{2.8.1}$$

(2.8.1)式中，$U_0 > 0$。在经典力学中，若粒子能量 $E > U_0$，则粒子可越过势场，不受势场影响，完全透射。若粒子能量 $E < U_0$，则粒子完全不可能越过势场，被全部反射。但量子力学的情况却完全不同，我们将证明，无论 $E > U_0$ 还是 $E < U_0$，反射波和透射波都会同时存在。

先讨论 $E > U_0$ 情况。相应于各区的薛定谔方程是

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k_1^2\psi = 0, \quad k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (x < 0, x > a)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} + k_2^2\psi = 0, \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}} \quad (0 < x < a)$$

(2.8.2)

在各个不同区域的解是

$$\begin{aligned} \psi_1 &= A\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1x} + A'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_1x} && (x < 0) \\ \psi_2 &= B\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2x} + B'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_2x} && (0 < x < a) \\ \psi_3 &= C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1x} && (x > a) \end{aligned} \tag{2.8.3}$$

其中 $A\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1x}$ 和 $A'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_1x}$ 是在 $x < 0$ 区中的入射波和反射波，$B\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2x}$ 和

$B'e^{-ik_2x}$ 是在 $0 < x < a$ 区中的右行和左行的波，Ce^{ik_1x} 是在 $x > a$ 区的透射波。由于在 $x > a$ 区中无反射，因此不出现 $C'e^{-ik_1x}$ 项。利用在 $x = 0$ 和 $x = a$ 处波函数连续和波函数微商连续条件，得

$$\begin{aligned} &A + A' = B + B' \\ &k_1A - k_1A' = k_2B - k_2B' \\ &Be^{ik_2a} + B'e^{-ik_2a} = Ce^{ik_1a} \\ &k_2Be^{ik_2a} - k_2B'e^{-ik_2a} = Ck_1e^{ik_1a} \end{aligned} \tag{2.8.4}$$

(2.8.4)式中有四个方程式，但有五个未知数 A, A', B, B', C，因此利用简单的代数运算，总可将 A', B, B', C 表示为 A 的函数，于是得

$$C = \frac{4k_1k_2e^{-ik_1a}}{(k_1 + k_2)^2e^{-ik_2a} - (k_1 - k_2)^2e^{ik_2a}}A \tag{2.8.5}$$

$$A' = \frac{2i(k_1^2 - k_2^2)\sin k_2a}{(k_1 - k_2)^2e^{ik_2a} - (k_1 + k_2)^2e^{-ik_2a}}A \tag{2.8.6}$$

利用几率流公式(2.3.17)式，可算出相应于入射波 $\psi_{in} = Ae^{ik_1x}$ 的入射几率流密度 J_{in} 为

$$J_{in} = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi\frac{d\psi^*}{dx} - \psi^*\frac{d\psi}{dx}\right) = \frac{\hbar k_1}{m}|A|^2 \tag{2.8.7}$$

相应于透射波 $\psi_D = Ce^{ik_1x}$ 的透射几率流密度 J_D 是

$$J_D = \frac{\hbar k_1}{m}|C|^2 \tag{2.8.8}$$

相应于反射波 $\psi_R = A'e^{-ik_1x}$ 的反射几率流密度是

$$J_R = \frac{\hbar k_1}{m}|A'|^2 \tag{2.8.9}$$

定义透射系数或称贯穿系数为

$$D \equiv \left|\frac{J_D}{J_{in}}\right| = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2\sin^2 k_2 a + 4k_1^2k_2^2} \tag{2.8.10}$$

反射系数为

$$R = \left|\frac{J_R}{J_{in}}\right| = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)\sin^2 k_2 a}{(k_1^2 - k_2^2)^2\sin^2 k_2 a + 4k_1^2k_2^2} \tag{2.8.11}$$

(2.8.10)及(2.8.11)式表明，即使$E > U_0$，在量子情况下，也不是所有粒子均能通过势垒的(图 2.8.1)。能贯穿势垒的只是入射粒子流中的一部分，只有百分比为D的粒子可贯穿势垒，而有百分比为R的粒子被势垒反射。而由(2.8.10)及(2.8.11)式可证实

$$D + R = 1 \tag{2.8.12}$$

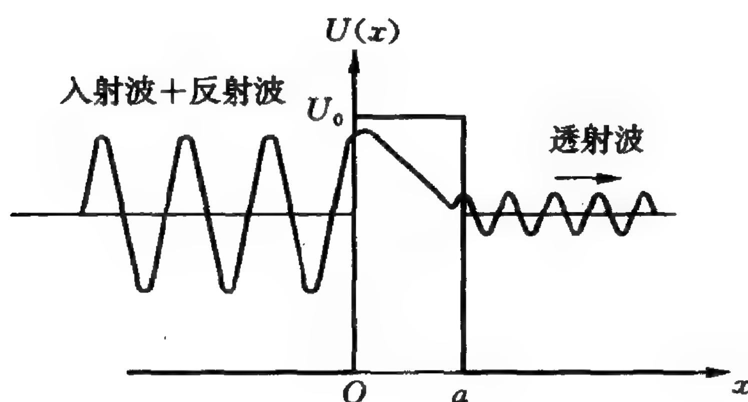


图 2.8.1　势垒贯穿

再讨论$E < U_0$情况。由(2.8.2)式可见，这时k_2是虚数。令

$$k_2 = \mathrm{i}k_3,\quad k_3 = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}} \tag{2.8.13}$$

重复上述计算后可以证明，这时有

$$D = \frac{4k_1^2k_3^2}{(k_1^2 + k_3^2)^2\mathrm{sh}^2 k_3 a + 4k_1^2k_3^2} \tag{2.8.14}$$

$$R = \frac{(k_1^2 + k_3^2)^2 \mathrm{sh}^2 k_3 a}{(k_1^2 + k_3^2)^2 \mathrm{sh}^2 k_3 a + 4k_1^2 k_3^2} = 1 - D \quad (2.8.15)$$

因此，当 $E < U_0$ 时，也是既有反射波，又有透射波。

对于低能粒子入射的情况，由于 E 较小，因此 k_3 较大，设可取为 $k_3 a \gg 1$，由(2.8.14)式，注意到

$$\mathrm{sh}^2 k_3 a = \left(\frac{\mathrm{e}^{k_3 a} - \mathrm{e}^{-k_3 a}}{2}\right)^2 \approx \frac{1}{4}\mathrm{e}^{2k_3 a}$$

得

$$D \propto \mathrm{e}^{-2k_3 a} = \mathrm{e}^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(U_0 - E)}\cdot a} = \mathrm{e}^{-\frac{2}{\hbar}\int_0^a \sqrt{2m(U_0 - E)}\mathrm{d}x} \quad (2.8.16)$$

势垒越高，U_0 越大，D 越小；势垒越宽，a 越大，D 也越小，因此势垒越高，越宽，越难穿透。若 $U_0 \to \infty$，$k_3 \to \infty$，$D \to 0$，在非相对论量子力学中，粒子不可能穿透无限高的势垒。

对于透射波，由于 ψ_D 在 $x \to \infty$ 时不为零，它的归一化要另外讨论。

如果我们讨论的不是方势垒，而是方势阱的贯穿。则显然，只要将上面的结果作代换 $U_0 \to -U_0$，即将

$$k_2 \to \kappa_2 = \sqrt{\frac{2m(E + U_0)}{\hbar_2}}, \quad (2.8.17)$$

仍然可由(2.8.10)式给出方势阱的透射系数。

现在讨论在何种情况下 $D = 1$，粒子完全透射。显然，若 $U_0 = 0$，$k_1 = k_2$，$R = 0$，$D = 1$，但这只是个平庸的情况，相当于粒子完全不受势场散射。除此之外，若

$$\kappa_2 a = n\pi, (n = 1, 2, \cdots) \quad (2.8.18)$$

D 也等于 1。这时的透射称为共振透射。相应的共振能量

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} - U_0 \quad (2.8.19)$$

问题1 若定义共振宽度为 D 从1降到1/2时，所对应共振能级的宽度 ΔE。试证明当能量 E 增加时，ΔE 增加。

问题2 设粒子连续穿过两个高度均为 U_0，宽度均为 a 的方势垒，求透射系数。

例1 求 δ 势垒的贯穿系数。

解：对 δ 势垒，势场为

$$U(x) = U_0\delta(x) \quad (U_0 > 0) \tag{2.8.20}$$

薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = [E - U_0\delta(x)]\psi \tag{2.8.21}$$

对上述方程两边作积分 $\lim\limits_{\varepsilon\to 0^+}\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon}\mathrm{d}x$，得

$$\frac{\hbar^2}{2m}[\psi'(0^+) - \psi'(0^-)] = U_0\psi(0) \tag{2.8.22}$$

令

$$\psi(x) = \begin{cases} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + A'\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx} & x < 0 \\ C\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} & x > 0, \end{cases} k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \tag{2.8.23}$$

代入(2.8.22)式得

$$\frac{\mathrm{i}k\hbar^2}{2m}(C - 1 + A') = U_0 C \tag{2.8.24}$$

由在 $x = 0$ 处 ψ 的连续条件又可得

$$1 + A' = C \tag{2.8.25}$$

联立(2.8.24)式和(2.8.25)式，消去 A'，得

$$C = \frac{1}{\left(1 + \frac{\mathrm{i}mU_0}{\hbar^2 k}\right)} \tag{2.8.26}$$

透射系数是

$$D = |C|^2 = 1\Big/\left(1 + \frac{m^2U_0^2}{\hbar^4k^2}\right) = 1\Big/\left(1 + \frac{mU_0^2}{2E\hbar^2}\right) \quad (2.8.27)$$

§ 2.9 三维薛定谔方程的普遍性质，朗道坠落

从本节起，我们将转往讨论三维定态薛定谔方程。先讨论三维定态薛定谔方程的共性，然后再具体求解库仑势下薛定谔方程的本征值和本征函数，讨论氢原子的各种性质和各种三维球对称可解势。

可以证明，三维定态薛定谔方程具有如下性质：

(1) 若势场 $U(\boldsymbol{r})$ 处处有界，则波函数 ψ 在全空间处处有界。

(2) 若势场 $U(\boldsymbol{r})$ 有极小值 $U_{\min}$，则体系的平均能量 $\langle E\rangle$ 必大于势场 $U(\boldsymbol{r})$ 的极小值 $U_{\min}$。的确，由

$$\langle E\rangle = \langle T\rangle + \langle U\rangle$$

而平均动能 $\langle T\rangle \geqslant 0$，平均势能 $\langle U\rangle > U_{\min}$，因此必有

$$\langle E\rangle > U_{\min} \quad (2.9.1)$$

(3) 能量算符的本征值 E_n 必大于 $U_{\min}$。

在能量本征态中的平均能量就是相应于该本征态的能量本征值，

$$\langle E\rangle = \int \psi_n{}^* H\psi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = E_n \int \psi_n{}^* \psi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = E_n$$

用(2.9.1)式，得

$$E_n > U_{\min} \quad (2.9.2)$$

注意上式对任何一个能量本征值均成立。

(4) 若在无穷远处势场为零，则能量本征值小于零的能谱($E < 0$)必然是分立谱，对应的本征态必为束缚态。

这是因为若在无穷远处势场为零，粒子在无穷远处的行为必

然与自由粒子相同，而自由粒子的能量 $E>0$。故而 $E<0$ 的粒子不可能到达无穷远处，只能处在束缚态，给出分立谱。

(5) 朗道坠落(Landau fall)。

先从物理上作一些定性的讨论。假定讨论的势场具有球对称性，且 $U(r)=-\alpha r^{-s}(\alpha>0)$，$s$ 是个数。势场是吸引势，则体系的哈密顿量是

$$H=T+U=\frac{p^2}{2m}-\frac{\alpha}{r^s} \tag{2.9.3}$$

按不确定性原理*，定性地，动能项必和 $\frac{1}{r^2}$ 成正比。可将(2.9.3)式改写成

$$H=\frac{C}{r^2}-\frac{\alpha}{r^s} \tag{2.9.4}$$

其中 C,α 均大于零。(2.9.4)式右端第一项表示排斥力，动能项相当于正比于 r^{-2} 的排斥势。第二项表示吸引力。若 $s<2$，则当 $r\to 0$ 时，第一项斥力为主，第二项相对于第一项可以略去；当 $r\to\infty$ 时，第二项吸引力为主，第一项相应于第二项可以略去。$r\to 0$ 的排斥力防止体系坍缩成一点，$r\to\infty$ 的吸引力防止体系碎裂飞散，使得体系有可能形成束缚态。比如对库仑场，$s=1$，氢原子中的电子在核库仑场中可以形成稳定的束缚态。量子力学就从最根本的物理图象中解释了氢原子的稳定性，克服了玻尔理论中硬性靠手摆上去的方法规定原子处于定态的不足。

反之，若 $s>2$，则当 $r\to 0$ 时，第二项吸引力为主；$r\to\infty$ 时，第一项排斥力为主，于是体系不可能出现稳定的束缚态。特别因为当 $r\to 0$ 时，$\langle H\rangle\to-\infty$，这表示在这种情况下，体系是不稳定的，它的最低能级是负无穷大。按最小作用量原理，体系达到稳定平衡时，其能量最小。如果没有其他限制，粒子必然处在最低能级。但现

* 在本书第三章中将会对不确定性原理作严格的阐述。

在的最低能级是负无穷，因此粒子必然在这个下限为负无穷的“能谱”中不断“坠落”，并在这个坠落过程中不断放出能量。这当然是不可能和不合理的。这时的实际情况是：和体系动能部分相应的斥力不能抵抗吸引力，从而使体系发生“坍缩”。

当 $s=2$ 时，是否发生朗道坠落显然取决于(2.9.4)式右端两项前面的系数。朗道对此作了严格的证明。为说明 $s=2$ 的情况，先对球对称势场下的定态薛定谔方程在球坐标下分离变量。设势场 $U=U(r)$，与角度 θ,φ 无关。球坐标下的定态薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right]\psi + U(r)\psi = E\psi \tag{2.9.5}$$

分离变量，记

$$\psi(r,\theta,\varphi)=R(r)Y(\theta,\varphi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \tag{2.9.6}$$

将(2.9.6)式代入(2.9.5)式，得

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{2m}{\hbar^2}(E-U(r)-\frac{\lambda}{r^2}\right]R=0 \tag{2.9.7}$$

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}\left(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta}\right)+\left(\lambda-\frac{\nu}{\sin^2\theta}\right)\Theta=0 \tag{2.9.8}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varphi^2}+\nu\Phi=0 \tag{2.9.9}$$

(2.9.9)式的解很容易求得。由于波函数的单值性，φ 方向波函数的边界条件是

$$\Phi(\varphi)=\Phi(\varphi+2\pi) \tag{2.9.10}$$

满足边界条件(2.9.10)式的方程(2.9.9)式的解是

$$\Phi_m=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi}\quad(m=0,\pm1,\pm2,\cdots) \tag{2.9.11}$$

其中因子$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$是由 φ 方向的归一化条件

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*\Phi_m \mathrm{d}\varphi = 1 \tag{2.9.12}$$

给出，式中 $m = \sqrt{\nu}$。

现在求解 θ 方向的方程(2.9.8)。引入代换，令

$$\zeta = \cos\theta \tag{2.9.13}$$

相应地 $\Theta(\theta) \to P(\zeta)$，$\theta$ 的变化范围是$(0,\pi)$，ζ 的相应的变化范围是$(-1, +1)$，方程(2.9.8) 变为

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\zeta}\left[(1-\zeta^2)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\zeta}\right]+\left(\lambda-\frac{m^2}{1-\zeta^2}\right)P = 0 \tag{2.9.14}$$

(2.9.14) 是**连带勒让德方程**(Associated Lagendre Equation)。方程在$\zeta=\pm 1$处有两个正则奇异点。为方便起见，分两种情况讨论：

(i) $m = 0$

这时相应的方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\zeta}\left[(1-\zeta^2)\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}\zeta}\right]+\lambda P = 0 \tag{2.9.15}$$

称为**勒让德方程**。在 $\zeta = 0$ 的邻域，对 $P(\zeta)$ 作泰勒展开，得

$$P(\zeta) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \zeta^k \tag{2.9.16}$$

将(2.9.16) 式代入(2.9.15) 式后，得出 C_k 的递推关系为

$$C_{k+2} = \frac{k(k+1)-\lambda}{(k+1)(k+2)}C_k$$

当 $k\to\infty$ 时，$C_{k+2}/C_k \to k/k+2 \sim 1-\frac{2}{k}$，当 k 为偶数时，可以证明，这时无穷级数(2.9.16) 式与$\ln(1-x^2)$ 的渐近行为相同，因此当 $\zeta\to\pm 1$ 时，级数发散，不满足波函数的有界条件。当 k 为奇数

时，亦可作类似的证明。因而为保持 $P(\zeta)$ 有界，应当取

$$\lambda = l(l+1), (l=0,1,2,\cdots) \tag{2.9.17}$$

以使(2.9.16)式中奇次幂和偶次幂两个无穷级数中的一个中断为多项式。通常可选择最高次幂的系数 C_l 为

$$C_l = \frac{(2l)!}{2^l(l!)^2} \tag{2.9.18}$$

来定其他各项的系数，这样给出的多项式称为 l 阶勒让德多项式。它可以表示为

$$P_l(\zeta) = \sum_{r=0}^{[l/2]} \frac{(2l-2r)!}{2^l r!(l-r)!(l-2r)!}\zeta^{l-2r} \tag{2.9.19}$$

$$[l/2] = \begin{cases} l/2, \text{当 } l \text{ 为偶数时}, \\ (l-1)/2, \text{当 } l \text{ 为奇数时}, \end{cases}$$

勒让德多项式具有下述性质：

(a) 它可以通过微商表示为

$$P_l(\zeta) = \frac{1}{2^l l!}\frac{\mathrm{d}^l}{\mathrm{d}\zeta^l}(\zeta^2-1)^l \tag{2.9.20}$$

(b) 它的母函数是 $[1-2\zeta t+t^2]^{-1/2}$，即有

$$[1-2\zeta t+t^2]^{-1/2} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\zeta)t^l \tag{2.9.21}$$

(c) 它满足归一化条件

$$\int_{-1}^{+1} P_l(\zeta)P_{l'}(\zeta)\mathrm{d}\zeta = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} \tag{2.9.22}$$

$$\delta_{ll'} = \begin{cases} 0 & l \neq l' \\ 1 & l = l' \end{cases}$$

(d) 存在下述递推关系

$$(l+1)P_{l+1} - (2l+1)\zeta P_l + lP_{l-1} = 0$$

$$\zeta P_l' - P'_{l-1} = lP_l,\left(P_l' \equiv \frac{\mathrm{d}P_l(\zeta)}{\mathrm{d}\zeta}\right)$$

$$P'_{l+1} = xP_l' + (l+1)P_l \tag{2.9.23}$$

$$P'_{l+1} - P'_{l-1} = (2l+1)P_l$$

$$(\zeta^2 - 1)P_l' = \zeta lP_l - lP_{l-1}$$

$$(2l+1)(\zeta^2-1)P_l' = l(l+1)(P_{l+1} - P_{l-1})$$

(e) $P_l(\zeta)$ 具有如下对称性

$$P_l(-\zeta) = (-1)^l P_l(\zeta) \tag{2.9.24}$$

亦即它的宇称是$(-1)^l$。

(f) 最低的几个勒让德多项式可表示如下：

$$P_0(\zeta) = 1, P_1(\zeta) = \zeta, P_2(\zeta) = \frac{1}{2}(3\zeta^2 - 1)$$
$$P_3(\zeta) = \frac{1}{2}(5\zeta^3 - 3\zeta), \cdots \tag{2.9.25}$$

(ii) m 取任意整数值情况

分析(2.9.14) 式在奇点 $\zeta = \pm 1$ 的渐近行为后可知，须引入代换

$$P(\zeta) = (1-\zeta^2)^{\frac{|m|}{2}} v(\zeta) \tag{2.9.26}$$

则 $v(\zeta)$ 的方程是

$$(1-\zeta^2)\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}\zeta^2} - 2(|m|+1)\zeta\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}\zeta} + (\lambda - |m| - m^2)v = 0 \tag{2.9.27}$$

对 $v(\zeta)$ 作级数展开

$$v(\zeta) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \zeta^\nu \tag{2.9.28}$$

其系数的递推关系是

$$a_{\nu+2} = \frac{\nu(\nu-1) + 2(|m|+1)\nu - \lambda + |m| + m^2}{(\nu+2)(\nu+1)} a_\nu \tag{2.9.29}$$

用同样的方法论证，为得到 $P(\zeta)$ 为有限的解，无穷级数(2.9.28)式需中断为多项式，取 $\nu = k$ 项为多项式的最高次幂项，令

$$k(k-1) + 2(|m|+1)k - \lambda + |m| + m^2 = 0 \tag{2.9.30}$$

即

$$\lambda = (k + |m|)(k + |m| + 1) = l(l+1) \quad (l = 0,1,2,\cdots) \tag{2.9.31}$$

$$l = k + |m| \qquad (k = 0, \text{正整数}) \tag{2.9.32}$$

(2.9.31、32) 式表明，m 的取值为

$$m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l \tag{2.9.33}$$

对比方程(2.9.27) 及(2.9.15) 式后不难发现，$U(\zeta)$ 所满足的方程就是$\frac{\mathrm{d}^{|m|}P_l(\zeta)}{\mathrm{d}\zeta^{|m|}}$ 所满足的方程，因此连带勒让德方程的解是

$$P_l^{|m|}(\zeta) = (1-\zeta^2)^{|m|/2} \frac{\mathrm{d}^{|m|}}{\mathrm{d}\zeta^{|m|}} P_l(\zeta) \tag{2.9.34}$$

$P_l^{|m|}(\zeta)$ 称为*连带勒让德多项式*。它满足归一化条件

$$\int_{-1}^{1} P_l^{|m|}(\zeta) P_{l'}^{|m|}(\zeta) \mathrm{d}\zeta = \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \cdot \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \tag{2.9.35}$$

l 称为*角动量量子数*，或简称*角量子数*，它的取值是 $l = 0,1,2,\cdots$；m 称为*磁量子数*，它的取值为 $m = 0, \pm 1, \cdots, \pm l$。

综合上述，球对称场中薛定谔方程角度部分的解是

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = N_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) \mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{2.9.36}$$

N_{lm} 是归一系数，满足

$$N_{lm}=\sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} \qquad (2.9.37)$$

$Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 称为球谐函数，它满足归一化条件

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi=1 \qquad (2.9.38)$$

一般称$l=0$的态为s态，$l=1$的态为p态，$l=2$的态为d态，$l=3$的态为f态，等等。最低几个球谐函数的值是

$$\begin{aligned}
&Y_{00}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}} && Y_{2-2}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{-i2\varphi}\\
&Y_{11}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{i\varphi} && Y_{33}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{4\pi}}\sin^3\theta e^{i3\varphi}\\
&Y_{10}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta && Y_{32}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{i2\varphi}\\
&Y_{1-1}=\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta e^{-i\varphi} && Y_{31}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{4\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{i\varphi}\\
&Y_{22}=\sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta e^{i2\varphi} && Y_{30}=\sqrt{\frac{7}{4\pi}}\left(\frac{5}{2}\cos^3\theta-\frac{3}{2}\cos\theta\right)\\
&Y_{21}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi} && Y_{3-1}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{21}{4\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)e^{-i\varphi}\\
&Y_{20}=\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1) && Y_{3-2}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\sin^2\theta\cos\theta e^{-i2\varphi}\\
&Y_{2-1}=\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi} && Y_{3-3}=\frac{1}{4}\sqrt{\frac{35}{4\pi}}\sin^3\theta e^{-i3\varphi}
\end{aligned}$$

(2.9.39)

最后讨论径向部分的方程(2.9.7)式。取$U(r)=-\alpha/r^2$，则在$r\to 0$的原点附近，(2.9.7)式可近似取为

$$R'' + \frac{2R'}{r} + \frac{\gamma R}{r^2} = 0 \tag{2.9.40}$$

$$\gamma = \frac{2m\alpha}{\hbar^2} - l(l+1) \tag{2.9.41}$$

取 $R \sim r^s$，代入方程(2.9.40)式，得 s 的指标方程为

$$s(s+1) + \gamma = 0 \tag{2.9.42}$$

它具有两个根

$$s_1 = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(\frac{1}{4} - \gamma\right)}\,;\; s_2 = -\frac{1}{2} - \sqrt{\left(\frac{1}{4} - \gamma\right)} \tag{2.9.43}$$

为进一步研究方程(2.9.40)的解，朗道引入如下手续：在原点附近取一半径为 r_0 的小区域，将(2.9.40)式中 $\frac{\gamma R}{r^2}$ 项改写为 $\frac{\gamma R}{r_0^2}$，然后求解。在求得解后再令 $r_0 \to 0$ 以得出真正的结果。

先假定 $\gamma < 1/4$，由(2.9.43)式可知，这时 s_1, s_2 均为负的实数，且 $s_1 > s_2$。当 $r > r_0$，但 r 的值仍然比较小时，(2.9.40)式的通解是

$$R = Ar^{s_1} + Br^{s_2} \tag{2.9.44}$$

当 $r < r_0$，在原点保持有限的方程

$$R'' + \frac{2R'}{r} + \frac{\gamma R}{r_0^2} = 0 \tag{2.9.45}$$

的解是

$$R = C\frac{\sin kr}{r},\; k = \sqrt{\gamma}/r_0 \tag{2.9.46}$$

当 $r = r_0$，波函数 R 及 R' 应连续。从而 (rR) 的对数微商必定连续，得

$$\frac{A(s_1+1)r_0^{s_1} + B(s_2+1)r_0^{s_2}}{Ar_0^{s_1} + Br_0^{s_2}} = \sqrt{\gamma}\operatorname{ctg}\sqrt{\gamma} \tag{2.9.47}$$

方程(2.9.47)式右端与 r_0 无关,因此左端系数 B/A 必满足

$$B/A = \mathrm{const} \cdot r_0^{s_1 - s_2} \tag{2.9.48}$$

现在取极限 $r_0 \to 0$,由于 $s_1 > s_2$,因此 $B/A \to 0$,由(2.9.44)给出这时的解是

$$R = A/r^{|s_1|} \tag{2.9.49}$$

再讨论 $\gamma > 1/4$,这时 s_1 和 s_2 均为复数

$$s_1 = -\frac{1}{2} + \mathrm{i}\sqrt{\gamma - \frac{1}{4}}, \quad s_2 = s_1^* \tag{2.9.50}$$

重复上述讨论,得

$$B/A = \mathrm{const} \cdot r_0^{\mathrm{i}\sqrt{4\gamma - 1}} \tag{2.9.51}$$

当 $r_0 \to 0$ 时,由于 B/A 无确定的极限值,因此不能直接取极限。但由(2.9.44)及(2.9.51)式可将这时的解写成

$$R = \mathrm{const} \cdot r^{-1/2} \cos\left[\sqrt{\left(\gamma - \frac{1}{4}\right)} \log(r/r_0) + \mathrm{const}\right] \tag{2.9.52}$$

当 $r_0 \to 0$ 时,这是个振动得很快的函数,有无穷多个零点。于是,一方面,表达式(2.9.52)只表示粒子能量 E 为有限值时的波函数,另一方面,基态波函数应该没有零点。因此,E 不可能有限,只能 $E \to -\infty$。由于在分立谱的每一个态里,粒子主要出现在相应于 $E > U$ 的空间区域,故而在现在情况下,当 $E \to -\infty$ 时,粒子只能出现在原点附近无穷小的区域内,亦即,粒子坠落向中心点。

根据上述分析,粒子是否出现"坠落"到中心的现象的临界值是 $\gamma = 1/4$。这个结果应对任意 l 态均成立,特别对 $l = 0$ 态也成立,因此得临界场是

$$U_{cr} = -\hbar^2/8mr^2 \tag{2.9.53}$$

当 $\gamma > 1/4$，对 $l=0$ 态，$a > \frac{\hbar^2}{8m}$，$|U| > |U_{cr}|$，吸引力比临界的吸引力强，粒子发生“朗道坠落”，这时不存在真正的物理的基态，或者说，相应的基态能量 E 为负无限大。反之，当 $\gamma < 1/4$，$a < \frac{\hbar^2}{8m}$，$|U| < |U_{cr}|$ 时，不发生朗道坠落。

§2.10 氢 原 子

氢原子包含原子核及核外电子，是个二体问题。它的薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + U(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)\right]\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = E_t\Psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \tag{2.10.1}$$

其中 $U(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)$ 是库仑势。对二体问题，一般说来，在质心坐标系处理比较方便。它可以将二体问题简化为一个粒子在势场中运动的单体问题，因为质心的运动相当于自由粒子的运动。引入相对坐标 $\boldsymbol{r}$ 和质心坐标 $\boldsymbol{R}$，令

$$\begin{aligned} \boldsymbol{r} &= \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2 \\ \boldsymbol{R} &= \frac{m_1\boldsymbol{r}_1 + m_2\boldsymbol{r}_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \tag{2.10.2}$$

及 $M = m_1 + m_2$ 表示体系的总质量，$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 表示折合质量，记 $\boldsymbol{r}$ 及 $\boldsymbol{R}$ 的三个分量分别为 (x, y, z) 及 (X, Y, Z)，直接通过微商运算可证明

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial X}\cdot\frac{\partial X}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{m_1}{M}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$= \frac{m_1^{\ 2}}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{2m_1}{M}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

同理，有

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^{\ 2}} = \frac{m_2^{\ 2}}{M^2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{2m_2}{M}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

得

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 = \frac{m_1}{M^2}\nabla_R^2 + \frac{2}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z}\right) + \frac{1}{m_1}\nabla^2$$

$$\frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{m_2}{M^2}\nabla_R^2 - \frac{2}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial Y \partial y} + \frac{\partial^2}{\partial Z \partial z}\right) + \frac{1}{m_2}\nabla^2$$

上两式相加后得

$$\frac{1}{m_1}\nabla_1^2 + \frac{1}{m_2}\nabla_2^2 = \frac{1}{M}\nabla_R^2 + \frac{1}{m}\nabla^2 \tag{2.10.3}$$

将(2.10.3)式代入(2.10.1)式后，得质心坐标系中的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right]\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = E_t\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) \tag{2.10.4}$$

令

$$\Psi(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}) = \varphi(\boldsymbol{R})\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.10.5}$$

将(2.10.5)式代入(2.10.4)式后，分离 $\boldsymbol{R}$ 及 $\boldsymbol{r}$ 变量，得

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2\varphi(\boldsymbol{R}) = E_c\varphi(\boldsymbol{R}) \tag{2.10.6}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right]\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \tag{2.10.7}$$

由(2.10.6)式看出，质心运动相当于质量为 M 的自由粒子的运动，相应的能量为 E_c；相对坐标部分的运动相当于一个质量为折

合质量 m 的粒子，在势场 $U(r)$ 中运动。总能量 E_t 为

$$E_t = E_c + E \tag{2.10.8}$$

由于质心运动是自由粒子运动，$\varphi(\boldsymbol{R})$ 是平面波，方程(2.10.6)式的解完全清楚。因此对于一个二体问题，关键是求解相对运动的方程(2.10.7)式。特别对氢原子，原子核的质量 m_N 远大于核外电子的质量 m_e，质心的位置就在核上，从而有 $M \approx m_N, m \approx m_e$，由(2.10.7)式可见，核内电子的运动和电子在原子序数 $Z = 1$ 的库仑场中的运动完全一致。

现在讨论库仑场中径向部分的薛定谔方程。取势场为吸引库仑势

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} \tag{2.10.9}$$

由(2.9.7)式，得径向部分的方程为

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \tag{2.10.10}$$

在(2.10.10)式中，折合质量 m 在数值上可视为电子质量。引入代换

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r} \tag{2.10.11}$$

以化简(2.10.11)式左端的微商项。$\chi(r)$ 所满足的方程是

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}r^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \tag{2.10.12}$$

对于氢原子，$Z = 1$。引入无量纲变数代换，令

$\rho = \dfrac{r}{a_0}, a_0 = \dfrac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-8}\mathrm{cm}$，称为第一玻尔半径

$\varepsilon = \dfrac{E}{2E_0}, E_0 = \dfrac{me^4}{2\hbar^2} = \dfrac{e^2}{2a_0} = 13.625\mathrm{eV}$，表示氢原子电离电势。

(2.10.12) 式变为

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+\left[2\varepsilon+\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right]\chi=0 \qquad (2.10.13)$$

当 $\rho\to\infty$ 时,(2.10.13) 式的渐近形式是

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}+2\varepsilon\chi=0 \qquad (2.10.14)$$

当 $\varepsilon>0$ 时,χ 的解是

$$\chi=C_1\sin(\sqrt{2\varepsilon}\rho)+C_2\cos(\sqrt{2\varepsilon}\rho) \qquad (2.10.15)$$

(2.10.15) 式有两个常数 C_1,C_2,因此总可使它和有限远处的方程(2.10.13) 式的解光滑连接,保证波函数连续和波函数微商连续这两个方程式成立,因此对 ε 的取值无限制,这表示 $\varepsilon>0$ 的一切值都是允许的值,构成连续谱。

当 $\varepsilon<0$ 时,(2.10.14) 式的解是

$$\chi=Ce^{-\sqrt{-2\varepsilon}\rho}+De^{\sqrt{-2\varepsilon}\rho} \qquad (2.10.16)$$

但由于波函数有界,$\rho\to\infty$ 时,$\chi\to\infty$ 的解应去掉,因而应取 $D=0$。于是解 $\chi=Ce^{-\sqrt{-2\varepsilon}\rho}$ 只有一个常数 C。要使波函数及其微商与方程(2.10.13) 式的解在有限远处光滑连接,由于有波函数连续和波函数微商连续两个方程。因此需要两个可调参数。但现在的解 χ 中只有一个可调参数 C。因而必须对 ε 加以限制,使 ε 不可能连续取值,出现分立谱。

另一方面,当 $\rho\to0$ 时,(2.10.13) 式的渐近形式是

$$\frac{d^2\chi}{d\rho^2}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\chi=0 \qquad (2.10.17)$$

令 $\chi=\rho^s$,(2.10.17) 式的指标方程是

$$s(s-1)\rho^{s-2}-l(l+1)\rho^{s-2}=0 \qquad (2.10.18)$$

(2.10.18) 式有两个解:$s=-l$ 及 $s=l+1$。但对 $s=-l$ 的解,由

于 $\chi=\rho^{-l}$ 当 $\rho\to 0$ 时发散，应舍去。只存在 ρ^{l+1} 形式的解。综合上述，当 $\varepsilon<0$ 时，根据"抓两头，带中间"的原则，作代换

$$\chi=\rho^{l+1}e^{-\beta\rho}u(\rho) \tag{2.10.19}$$

$$\beta=\sqrt{-2\varepsilon} \tag{2.10.20}$$

将(2.10.19)式代入(2.10.13)式后得 $u(\rho)$ 的微分方程式是

$$\xi\frac{d^2u}{d\xi^2}+[2(l+1)-\xi]\frac{du}{d\xi}-\left[(l+1)-\frac{1}{\beta}\right]u=0 \tag{2.10.21}$$

式中 $\xi=2\beta\rho$。(2.10.21)是合流超比方程。其解是合流超比函数 $F(\alpha,\gamma,\xi)$，其中 $\alpha=l+1-\frac{1}{\beta}$，$\gamma=2(l+1)$。同样可证明为得出 $\xi\to\infty$ 时收敛的解，必须切断合流超比函数使它变成多项式。即

$$\begin{aligned}u&=F(\alpha,\gamma,\xi)\\&=1+\frac{\alpha}{\gamma}\xi+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{\xi^2}{2!}+\frac{\alpha(\alpha+1)(\alpha+2)}{\gamma(\gamma+1)(\gamma+2)}\frac{\xi^2}{3!}+\cdots\\&=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+k-1)}{k!\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+k-1)}\xi^k=\sum_{k=0}^{\infty}C_k\xi^k\end{aligned} \tag{2.10.22}$$

递推关系是

$$C_k=\frac{\alpha+k-1}{k(\gamma+k-1)}C_{k-1} \tag{2.10.23}$$

当 $\xi\to\infty$ 时，由(2.10.23)式取 $k\to\infty$ 后可见，$F(\alpha,\gamma,\xi)$ 在 ξ 无穷远处的渐近行为与 $e^{\xi}=e^{2\beta\rho}$ 相同。代入(2.10.19)式后，当 $\xi\to\infty$ 即 $\rho\to\infty$ 时，χ 将发散。为求得收敛的解，须将 $F(\alpha,\gamma,\xi)$ 切断为多项式。取

$$\alpha=1-k=-n_r,(n_r=0,1,2,\cdots) \tag{2.10.24}$$

由于级数(2.10.20)式中无负幂，C_{k-1} 中 k 的取值最小为 1，因此 n_r 的取值为 0,1,2,…。由 α 的定义，得

$$\alpha = l - 1 - \frac{1}{\beta} = - n_r \qquad (2.10.25)$$

令

$$n = n_r + l + 1 \qquad (n = 1,2,\cdots) \qquad (2.10.26)$$

称为主量子数，其取值范围是 $n = 1,2,\cdots$，于是有

$$n = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\sqrt{-2\varepsilon}} = \sqrt{-\frac{E_0}{E}}$$

或写成

$$E = E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{-me^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (n = 1,2,3,\cdots) \qquad (2.10.27)$$

E 表示氢原子的束缚态能级。基态能级是 $E_1 = -E_0 = -\frac{e^2}{2a_0} = -13.625\text{eV}$。由(2.10.26)式还可见，角动量量子数 l 的取值是 $l = 0,1,2,\cdots,n-1$。

氢原子的束缚态径向波函数是

$$R(r) = \frac{\chi}{r} = \xi^l e^{-\frac{1}{2}\xi} F(-n_r, 2(l+1), \xi)$$

归一化后，得

$$R_{nl}(r) = N_{nl} e^{-\xi/2} \xi^l F(-n+l+1, 2l+2, \xi) \qquad (2.10.28)$$

式中

$$N_{nl} = \frac{2}{a_0^{3/2} n^2 (2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} \qquad (2.10.29)$$

$$\xi = 2\beta\rho = \frac{2r}{na_0} \qquad (2.10.30)$$

$R_{nl}(r)$ 满足的归一化条件是

$$\int_0^\infty r^2 |R_{nl}(r)|^2 \mathrm{d}r = 1 \tag{2.10.31}$$

最低的几个 $R_{nl}(r)$ 的表示式如下：

$$
\begin{aligned}
n = 1, \quad & R_{10}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2\mathrm{e}^{-\frac{Zr}{a_0}} \\
n = 2, \quad & R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a_0}} \\
& R_{21}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a\sqrt{3}} \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{2a}} \\
n = 3, \quad & R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \left[2 - \frac{4Zr}{3a} + \frac{4}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\
& R_{31}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \left[\frac{2}{27\sqrt{3}} - \frac{Zr}{81\sqrt{3}\,a_0}\right] \frac{Zr}{a_0} \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_0}} \\
& R_{32}(r) = \left(\frac{2Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{81\sqrt{15}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 \mathrm{e}^{-\frac{Zr}{3a_0}}
\end{aligned}
\tag{2.10.32}
$$

对氢原子，可在上式中取 $Z = 1$ 而得出相应的 $R_{nl}(r)$。

问题 1　写出类氢原子(库仑势场 $U(r) = -\dfrac{Ze^2}{r}$) 的能级。

问题 2　验证对于类氢原子，径向波函数 $R_{nl}(r)$ 在 $n = 1,2,3$ 时确实满足(2.10.32) 式。

由于库仑场是球对称的场，按 §2.9 的讨论，其角度部分的波函数为球谐函数 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$。因此氢原子的波函数是

$$\varphi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{2.10.33}$$

现在对氢原子的物理图象和一些主要结果作一些讨论：

(1) 氢原子的束缚态能级满足(2.10.27) 式，E_n 与 $\left(-\dfrac{1}{n^2}\right)$ 成正比，因此它与一维谐振子不同，氢原子的能级是不等间距的，能量越大，能级越高，能级间距越小，能级越密。另外，对于库仑场，能

级 E_n 只与主量子数 n 有关，与角动量量子数 l 及磁量子数 m 无关，但波函数 ψ_{nlm} 与 n,l,m 三个量子数有关，能级是简并的。注意到 n，l,m 的取值是

$$
\begin{aligned}
n &= 1,2,3,\cdots \\
l &= 0,1,2,\cdots,n-1 \\
m &= 0,\pm 1,\cdots,\pm l
\end{aligned}
\tag{2.10.34}
$$

因此简并度是

$$
f_n = \sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \tag{2.10.35}
$$

(2) 利用氢原子的能级公式可解释氢原子光谱，并给出里德伯常数。电子由能级 E_n 跃迁到 $E_{n'}$ 时辐射出光，它的频率为

$$
\nu = \frac{E_{n'} - E_n}{2\pi\hbar} = \frac{me^4}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)
$$

这正是(1.3.8)式。由此可见，量子力学比玻尔理论更成功，它可以直接从求解氢原子的薛定谔方程给出氢原子光谱，而无须依赖于玻尔原子论中的各种假设。因此，整个理论显得更自然和更严密。

(3) 径向分布函数。

在空间一点 (r,θ,φ) 附近，体积元 $\mathrm{d}\boldsymbol{r} = r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi$ 内找到处于量子态 ψ_{nlm} 的电子的几率为

$$
w_{nlm}(r,\theta,\varphi)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = |\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi)|^2 r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi
$$

对 θ,φ 积分后，得出电子出现在半径为 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 中的几率为

$$
w_{nl}(r)\mathrm{d}r = |R_{nl}(r)|^2 r^2\mathrm{d}r = |\chi_{nl}(r)|^2\mathrm{d}r \tag{2.10.36}
$$

$w_{nl}(r)$ 称为径向几率分布函数。w_{nl} 在不同的 n,l 值时对 r/a_0 的曲线如图 2.10.1 所示。图中，曲线上的数字表示 n,l 的值。由图可见，$n_r = n - l - 1$ 是 R_{nl} 的节点数。例如，$R_{30}(r)$，或者说 $w_{30}(r)$ 有

$n_r = 3 - 0 - 1 = 2$ 个节点。

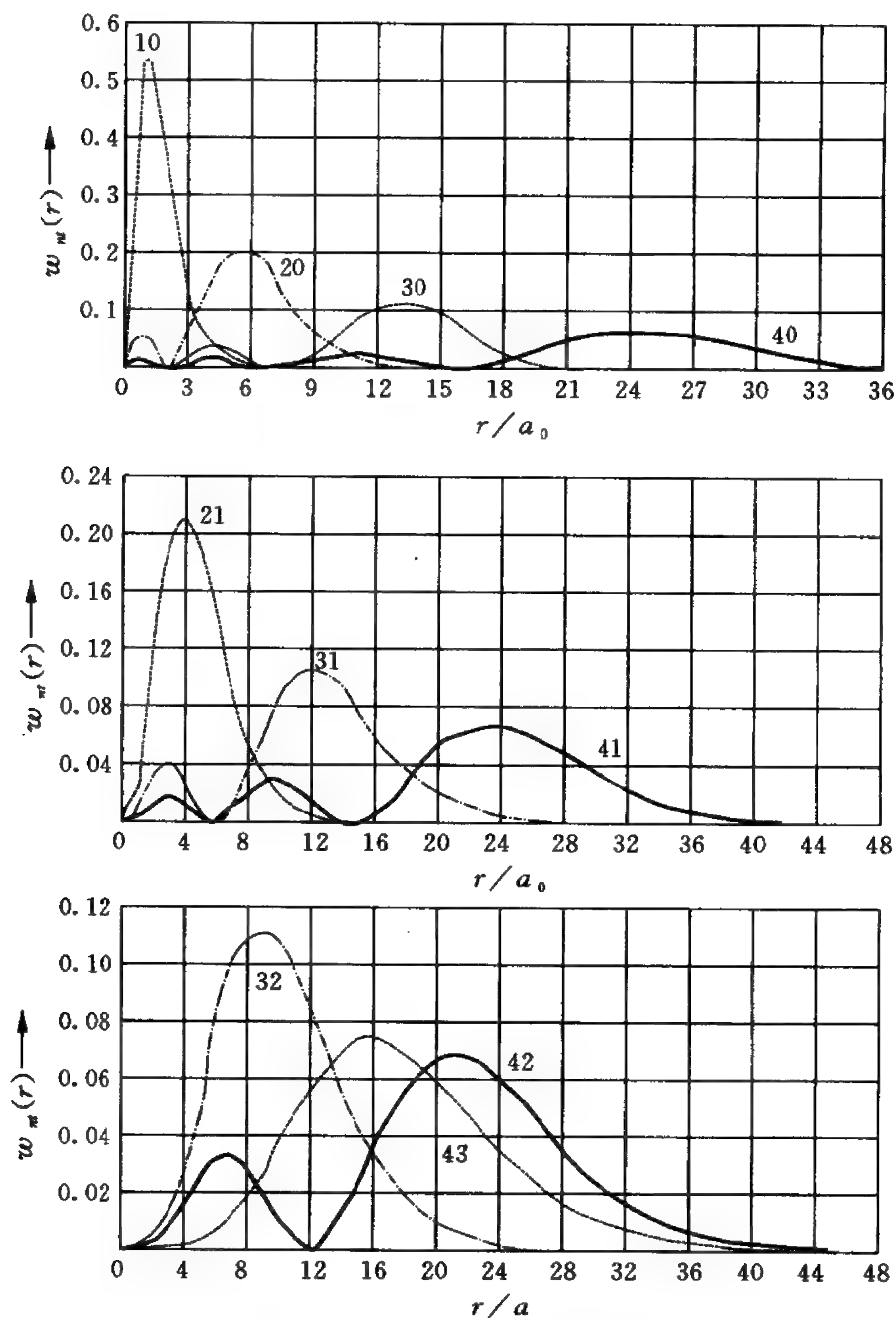


图 2.10.1　$w_{nl}(r)$ 与 r 的函数关系

由图中我们还看到，$|\chi_{nl}|^2$ 存在极值。比方对 s 态来说，

$|\chi_{10}|^2 = |R_{10}|^2 r^2 = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a} r^2$，由极值条件$\left.\frac{d|\chi_{10}^2}{dr}\right|_{r_{max}} = 0$ 得 $r_{max} = a_0$，即第一玻尔半径 a_0 是基态电子的最可几半径。在量子力学中，不存在电子在某一根轨道中运动的概念。电子出现在空间各处的几率用波函数模的平方表示。与玻尔量子论不同，电子可以出现在非玻尔轨道，即出现在 $r \neq a_0$ 处。电子在空间的分布像"电子云"。但基态电子云最可几处正好在玻尔半径上。这也说明了为什么玻尔理论能解释许多原子现象。因为玻尔理论实际上抓住了一些最核心的东西。

(4) 角分布函数。

电子出现在角度为(θ,φ)处立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ 的几率是

$$\begin{aligned} w_{lm}(\theta,\varphi)d\Omega &= \int_0^\infty |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega \\ &= |Y_{lm}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega = N_{lm}^2 |P_l^{|m|}(\cos\theta)|^2 d\Omega \end{aligned} \tag{2.10.37}$$

对 s 电子，$|Y_{00}|^2 = \frac{1}{4\pi}$，对 p 电子，$l = 1$，$|Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta$，$|Y_{1\pm1}|^2 = \frac{3}{8\pi}\sin^2\theta$，它们都对 z 轴旋转对称。d 电子和 f 电子的角分布函数也可由(2.9.39)式求得。s,p,d,f 电子的角分布图如图 2.10.2 所示。由图可见，除 s 电子，如 $w_{00}(\theta,\varphi)$ 外，其他的 w_{lm} 均有极大值。但极大值所处的角度位置与 l,m 所取的值有关。

(5) 电流分布和磁矩。

电流密度矢量 j 是

$$j = \frac{ie\hbar}{2m_e}(\psi_{nlm}^* \nabla \psi_{nlm} - \psi_{nlm} \nabla \psi_{nlm}^*) \tag{2.10.38}$$

上式中为区分磁量子数 m 和电子质量，我们记电子质量为 m_e。根据 §2.3 中所提出的关于动量算符的惯例，在直角坐标中写出梯度算符后再作坐标变换，得出在球坐标中的梯度算符是

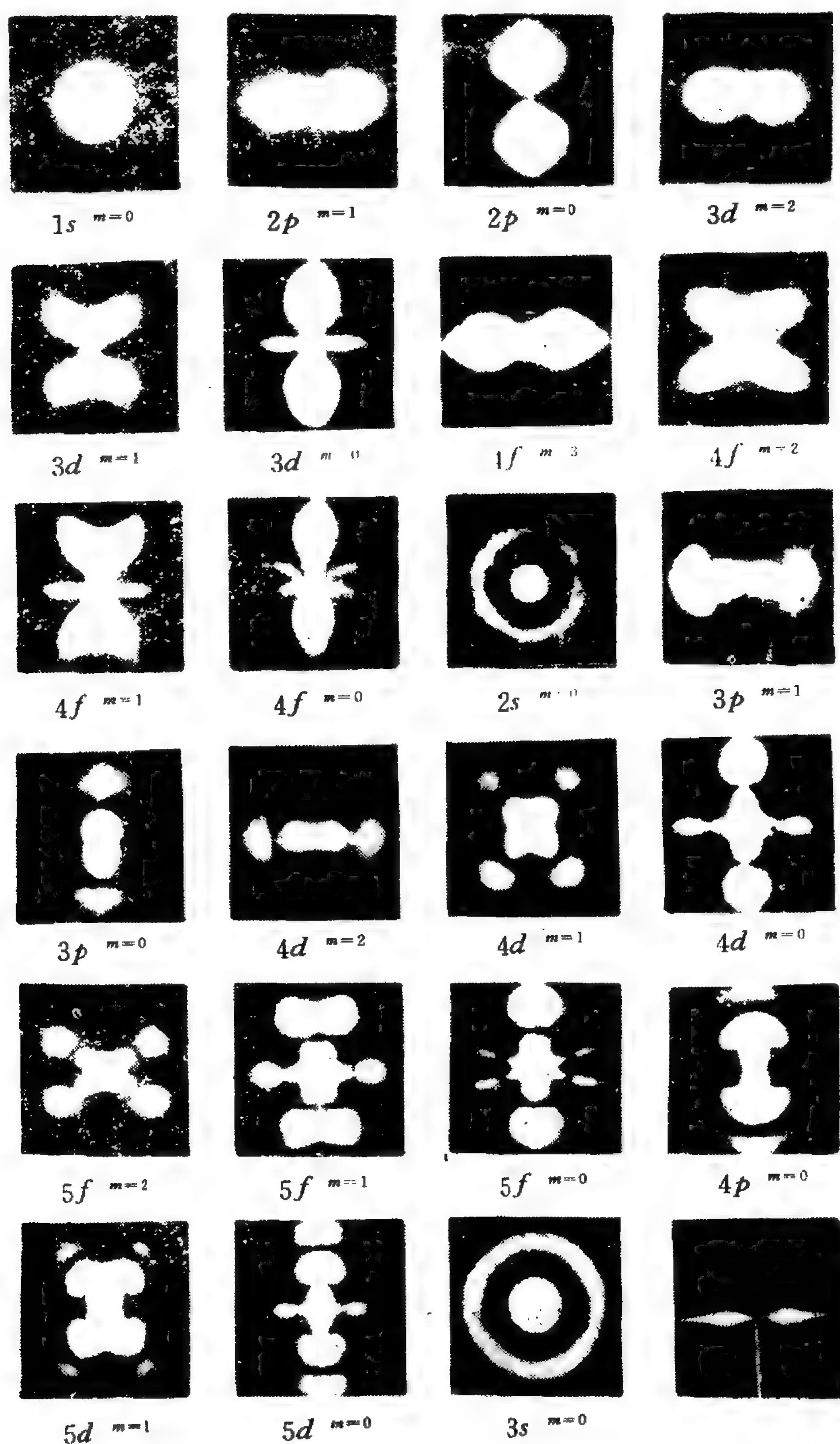


图 2.10.2 辏力场波函数的角分布当 $l = 0,1,2,3$ 时的图象

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r}\boldsymbol{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\boldsymbol{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \varphi}\boldsymbol{e}_\varphi \qquad (2.10.39)$$

其中 $\boldsymbol{e}_r,\boldsymbol{e}_\theta,\boldsymbol{e}_\varphi$ 分别是 r,θ,φ 方向上的单位矢量。由于 $R_{nl}(r)$，$Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 中关于 θ 部分的函数均为实函数，因此

$$j_r = j_\theta = 0$$

$$j_\varphi = \frac{ie\hbar}{2m_e}\frac{1}{r\sin\theta}\left(\psi_{nlm}^*\frac{\partial\psi_{nlm}}{\partial\varphi} - \psi_{nlm}\frac{\partial\psi_{nlm}^*}{\partial\varphi}\right) = -\frac{e\hbar m}{m_e}\frac{1}{r\sin\theta}|\psi_{nlm}|^2 \qquad (2.10.40)$$

取 $\mathrm{d}S$ 为垂直于电流方向，距原点为 r 处的面积元(图 2.10.3)，则通过 $\mathrm{d}S$ 圆周的电流强度是

$$\mathrm{d}I = j_\varphi \mathrm{d}S \qquad (2.10.41)$$

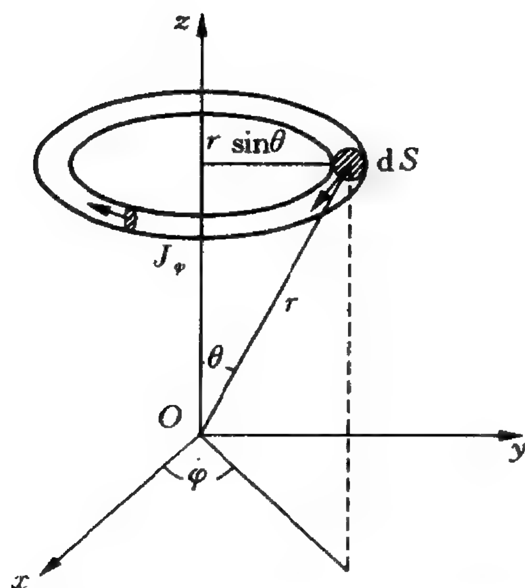


图 2.10.3　通过小面元 dS 电流强度

相应的磁矩是

$$\mathrm{d}M_z = \frac{\pi r^2\sin^2\theta}{c} j_\varphi \mathrm{d}S$$

$$M_Z = \frac{1}{c}\int \pi r^2 \sin^2\theta j_\varphi \mathrm{d}S = -\frac{e\hbar}{2m_e c}m = -M_B m$$

(2.10.42)

其中 $M_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e c} = 5.788 \times 10^{-5}\mathrm{e}V \cdot \mathrm{T}^{-1}$，称为玻尔磁子。(2.10.42) 表明，氢原子的磁矩是量子化的。它只能是玻尔磁子 M_B 的整数倍。磁矩的方向沿 z 轴。它与轨道角动量 L 在 z 方向的分量 $L_z = m\hbar$ 反号，且有

$$\frac{M_z}{L_z} = -\frac{e}{2m_e c} \tag{2.10.43}$$

上式称为回转磁比率。若取 $\frac{e}{2m_e c}$ 为单位，则 $\left|\frac{M_z}{L_z}\right| = g = 1$。对于 s 态电子，由于 $l = 0$，因此 $m = 0$，无磁矩。这是因为对于 s 态电子，角分布函数是球对称的，不存在一个特殊的 z 方向。从而也不存在 z 方向的磁矩所致。

§2.11　三维可解势

三维薛定谔方程可严格求解的中心球对称势场不太多，除氢原子，库仑场外，可求解的重要的势场还有：

1. 三维无限深球方势阱

设粒子在半径为 a 的球形刚性匣子中运动，势场为

$$U(r) = \begin{cases} 0 & r < a \\ \infty & r \geqslant a \end{cases} \tag{2.11.1}$$

径向波函数所满足的边界条件是 $R(r)|_{r=a} = 0$，引入变换

$$\rho = kr,\ k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}},$$

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R_{kl}Y_{lm}(\theta,\varphi),\ R_{kl} = u(\rho)/\sqrt{\rho}$$

可证明 u 所满足的方程是$(l+1/2)$ 阶的贝塞尔(Bessel) 方程,R 满足边界条件的解是

$$R_{kl}(r)=C_{kl}j_l(kr) \tag{2.11.2}$$

式中 C_{kl} 是归一系数,$j_l(kr)$ 是球贝塞尔函数,满足

$$j_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \tag{2.11.3}$$

$J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ 是 $l+\dfrac{1}{2}$ 阶贝塞尔函数。能谱,或者说 k 的值由条件

$$j_l(ka)=0 \tag{2.11.4}$$

决定。将 $j_l(x)$ 的根依次表示为 $\chi_{n_r l}$,$n_r=1,2,3,\cdots$,则能谱为

$$E_{n_r l}=\frac{\hbar^2}{2ma^2}\chi_{n_r l}^2 \quad (n_r=1,2,3,\cdots) \tag{2.11.5}$$

$\chi_{n_r l}$ 的数值见表 2.11-1。

表 2.11-1　$\chi_{n_r l}$ 的值

l	n_r			
	1	2	3	4
0	π	2π	3π	4π
1	4.493	7.725	10.904	14.066
2	5.764	9.095	12.323	
3	6.988	10.417	13.698	
4	8.183	11.705		
5	9.356	12.967		
6	10.513	14.207		
7	11.657			
8	12.791			
9	13.916			

2. 有限深球方势阱

势场为

$$U(r)=\begin{cases}0 & r<a\\ U_0 & r>a\end{cases}$$

可以证明,相应的径向部分的波函数是

$$\begin{cases}R(r)=A_{kl}j_l(kr) & r<a\\ R(r)=B_{k'l}h_l^{(1)}(\mathrm{i}k'r) & r>a\end{cases} \qquad (2.11.6)$$

式中,$h^{(1)}(\mathrm{i}k'r)$ 是虚宗量 $\mathrm{i}k'r$ 的球汉克尔函数,$k=\sqrt{\dfrac{2mE}{\hbar^2}}$,$k'=\sqrt{\dfrac{2m(U_0-E)}{\hbar^2}}$。

利用在 $r=a$ 处波函数对数微商连续的条件可得

$$\mathrm{i}k'a\frac{h_l'^{(1)}(\mathrm{i}k'a)}{h_l^{(1)}(\mathrm{i}k'a)}=ka\frac{j_l'(ka)}{j_l(ka)} \qquad (2.11.7)$$

(2.11.7)式是决定能谱的方程式。

当 $l=0$ 时,由于 $j_0(\rho)=\dfrac{1}{\rho}\sin\rho$,$h_0^{(1)}(\rho)=-\dfrac{\mathrm{i}}{\rho}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\rho}$
(2.11.7)式对 $l=0$ 的 s 态变为

$$k\operatorname{ctg}ka=-k' \qquad (2.11.8)$$

(2.11.8)式与一维方势阱具有奇宇称的态所满足的能级方程相同。因此与一维方势阱总有束缚态的结果不同,三维方势阱可能没有束缚态,因为(2.11.8)式可能无解。它不像一维方势阱,除奇宇称的态所满足的能级方程外,还有偶宇称的态所满足的能级方程,而后者无论 U_0,a 取何值总有解。由(2.11.8)式可见,三维有限深球方势阱至少有一个束缚态的条件是 $U_0a^2\geqslant\dfrac{\pi^2\hbar^2}{8m}$。若势阱过浅和过狭,不满足上述条件时,无束缚态。

3. 三维各向同性谐振子

三维各向同性谐振子的势场是

$$U(r)=\frac{1}{2}m\omega^2r^2 \qquad (2.11.9)$$

在直角坐标系中,三维各向同性谐振子的波函数显然是

$$\psi(x,y,z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \tag{2.11.10}$$

其中 $\psi(x)$,$\psi(y)$,$\psi(z)$ 分别是以 x,y,z 为宗量的一维谐振子波函数(2.5.18)。三维谐振子的能量是

$$E = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega + \left(n_3 + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega \tag{2.11.11}$$

其中 n_1,n_2,n_3 的取值分别为 $0,1,2,\cdots$。

现在用球坐标讨论上述问题。在球坐标中,引入变换

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}},\ k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$R(r) = r^l \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 r^2} u(r) \tag{2.11.12}$$

$$\zeta = \alpha^2 r^2,\ s = k^2/2\alpha^2$$

则 $u = u(\zeta)$ 所满足的方程是

$$\zeta\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}\zeta^2} + \left[l + \frac{3}{2} - \zeta\right]\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\zeta} + \left[\frac{s}{2} - \frac{l + 3/2}{2}\right]u = 0 \tag{2.11.13}$$

(2.11.13)式是合流超比方程,满足边界条件的解是

$$\psi_{n_r lm} = R_{n_r l}(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{2.11.14}$$

径向波函数 $R_{n_r l}$ 是

$$R_{n_r l} = \alpha^{3/2}\left[\frac{2^{l+2-n_r}(2l + 2n_r + 1)!!}{\sqrt{\pi}\, n_r![(2l + 1)!!]^2}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot (\alpha r)^l \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 r^2} F\left(-n_r, l + \frac{3}{2}, \alpha^2 r^2\right) \quad (n_r, l = 0,1,2,\cdots) \tag{2.11.15}$$

能谱是

$$E=\left(N+\frac{3}{2}\right)\hbar\,\omega \tag{2.11.16}$$

$$N=2n_r+l \tag{2.11.17}$$

$R_{n_r l}(r)$ 满足的归一条件是$\int_0^\infty [R_{n_r l}(r)]^2 r^2 \mathrm{d}r=1$，最低的几个径向波函数是

$$R_{0l}=\alpha^{3/2}\left[\frac{2^{l+2}}{\sqrt{\pi}\,(2l+1)!!}\right]^{\frac{1}{2}}(\alpha r)^l \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 r^2}$$

$$R_{1l}=\alpha^{3/2}\left[\frac{2^{l+3}}{\sqrt{\pi}\,(2l+3)!!}\right]^{\frac{1}{2}}(\alpha r)^l \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 r^2}\left(\frac{2l+3}{2}-\alpha^2 r^2\right) \tag{2.11.18}$$

$$R_{2l}=\alpha^{3/2}\left[\frac{2^{l+3}}{\sqrt{\pi}\,(2l+5)!!}\right]^{\frac{1}{2}} \times (\alpha r)^l \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2 r^2}\left[\frac{(2l+3)(2l+5)}{4}-(2l+5)\alpha^2 r^2+\alpha^4 r^4\right]$$

各个量子数的取值是

$$N=0,1,2,\cdots$$

$$l=N-2n_r=\begin{cases}0,2,\cdots,N & (N\text{ 为偶数})\\ 1,3,\cdots,N & (N\text{ 为奇数})\end{cases}$$

因此简并度是

$$f_N=\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$$

与一维谐振子情况相同，各个能级的间距仍为$\hbar\,\omega$。

4. 克拉策尔(Kratzer)势

为研究双原子分子的转动 - 振动谱，克拉策尔采用下述势场

$$U(r) = -2D\left(\frac{a}{r} - \frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2}\right) \qquad (2.11.19)$$

D 和 a 是常数。取径向波函数 $R = \frac{\chi_l(r)}{r}$,引入无量纲代换

$$x = \frac{r}{a},\ \beta^2 = -\frac{2ma^2}{\hbar^2}E,\ \gamma^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2}D \qquad (2.11.20)$$

可通过求解径向薛定谔方程证实,对于能量 $E < 0$ 的束缚态,其波函数为

$$\chi_l = x^{\lambda}e^{-\beta x}F\left(\lambda - \frac{r^2}{\beta},\ 2\lambda,\ 2\beta x\right) = x^{\lambda}e^{-\beta x}F(-n, 2\lambda, 2\beta x) \qquad (2.11.21)$$

F 是合流超比级数,$\lambda = \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(l + \frac{1}{2}\right)^2}$,$\lambda - \frac{\gamma^2}{\beta} = -n$,$n = 0, 1, 2, \cdots$,能量的本征值是

$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\gamma^4\left\{n + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \gamma^2}\right\}^{-2} \qquad (2.11.22)$$

对大多数分子说来,$\gamma \gg 1$,(2.11.22) 式可按 $\frac{1}{\gamma}$ 展开,化简后得

$$E = -\frac{1}{2}\Theta\omega^2 + \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2\Theta}\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^2}{2\Theta}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^3}{2\Theta^2\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + \cdots \qquad (2.11.23)$$

式中 $\Theta = ma^2$ 是转动惯量,$\omega = \sqrt{\frac{2D}{ma^2}}$ 表示振动频率。(2.11.23) 式右端第一项是常数项,第二项表示谐振动能,n 是振动量子数,第三项与转动有关,第四项表示非简谐振动对能量的修正,第五项表示振动和转动的耦合。

5. 莫尔斯(Morse)势

为描述双原子分子的振动,莫尔斯引入势场

$$U(r) = D(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}), \quad x = \frac{r - r_0}{r_0} \tag{2.11.24}$$

对 $l = 0$ 的 s 波,可求得其径向方程的严格解。引入变换

$$\beta^2 = -\frac{2MEr_0^2}{\hbar^2} > 0, \quad \gamma^2 = \frac{2MDr_0^2}{\hbar^2}$$

$$y = \xi e^{-\alpha x}, \quad \xi = \frac{2\gamma}{\alpha} \tag{2.11.25}$$

$$R_0(r) = \frac{\chi_0(r)}{r}$$

其中 M 表示两原子的折合质量,可证明本征函数是

$$\chi_0 = Ae^{-y/2}y^{\beta/\alpha}F(a, C, y) \tag{2.11.26}$$

确定能量本征值的方程是

$$F(a, C, y_0) = 0 \tag{2.11.27}$$

其中

$$C = 2\beta/\alpha + 1, \quad a = C/2 - \gamma/\alpha, \quad y_0 = \xi e^{\alpha} \tag{2.11.28}$$

A 是归一常数。对于 $l \neq 0$ 的态,需计及转动能的修正。

6. 胡尔森(Hulthén)势

胡尔森取势场为

$$U(r) = -U_0 \frac{e^{-r/a}}{1 - e^{-r/a}} \tag{2.11.29}$$

对 $l = 0$ 的 s 波,可求出此势场下薛定谔方程的严格解。

引入变换

$$x = r/a, \quad \alpha^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}a^2 > 0, \quad \beta^2 = \frac{2mU_0}{\hbar^2}a^2 > 0$$

$$y = e^{-x} \quad R(r) = \frac{\chi(r)}{r}, \quad \chi = y^{a}(1-y)w(y)$$

可证明 $w(y)$ 所满足的方程是合流超比方程,满足边界条件的解是

$$\chi = e^{-2ax}(1-e^{-x})^2 F_1(2a+1+n, 1-n, 2a+1, e^{-x}),$$
$$n = 1,2,3,\cdots \tag{2.11.30}$$

本征值是

$$E_n = -U_0\left(\frac{\beta^2 - n^2}{2n\beta}\right)^2 \tag{2.11.31}$$

只在 $\beta^2 \geqslant 1$ 时,才存在束缚态解。

7. 指 数 势

取势场为

$$U(r) = -Ae^{-r/a} \tag{2.11.32}$$

对 $l = 0$ 的情况,令

$$R(r) = \frac{\chi(r)}{r}, \ \xi = e^{-r/2a}, \ C^2 = \frac{8m}{k^2}Aa^2, \ k^2 = -\frac{8mEa^2}{\hbar^2} > 0$$

则基态波函数可证明是

$$R(r) = \frac{B}{r}J_k(Ce^{-r/2a}) \tag{2.11.33}$$

为使 $r \to 0$ 时波函数 $R(r)$ 有限,应有

$$J_k(C) = 0$$

即对基态,C 应是贝塞尔函数的第一个根,由此可给出基态能谱。

§2.12　薛定谔方程的经典极限

先回顾一下经典分析力学的形式。若体系的经典作用函数为 S_0,$S_0 = \int \mathscr{H} \mathrm{d}t$,则一个质量为 m 的粒子,在势场 $U(r,t)$ 中运动,

其哈密顿-雅可俾方程是

$$-\frac{\partial S_0}{\partial t}=\frac{1}{2m}(\nabla S_0)^2+U(\boldsymbol{r},t) \tag{2.12.1}$$

这个公式可由 $\mathscr{H}=-\partial S_0/\partial t, \boldsymbol{p}=\nabla S_0$ 得出。

另外,经典力学的连续性方程是

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\operatorname{div}\rho\boldsymbol{v}=0 \tag{2.12.2}$$

由于$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{p}/m=\frac{1}{m}\nabla S_0$,上式可改写为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}=\frac{-1}{m}(\nabla\rho\cdot\nabla S_0+\rho\nabla^2 S_0) \tag{2.12.3}$$

注意,在经典力学中,连续性方程和哈密顿-雅可俾方程是两个彼此相互独立的方程式。

现在讨论薛定谔方程的经典过渡。取体系的波函数为

$$\psi=\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}} \tag{2.12.4}$$

代入薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi=\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\right]\psi$$

后,得

$$-\frac{\partial S}{\partial t}=\frac{1}{2m}(\nabla S)^2-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla^2 S+U \tag{2.12,5}$$

要使量子情况过渡到经典情况,应将普朗克常数 h 取为零。因此可将$\hbar$视为小量,看薛定谔方程在$\hbar\to 0$下的极限情况。为此,将S按$\hbar$展开,得

$$S=S_0+\frac{\hbar}{\mathrm{i}}S_1+\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\right)^2 S_2+\cdots \tag{2.12.6}$$

将(2.12.6)式代入(2.12.5)式并比较$\hbar$的同次幂系数后得

$$\hbar^0:\quad -\frac{\partial S_0}{\partial t}=\frac{1}{2m}(\nabla S_0)^2+U \tag{2.12.7}$$

$$\hbar^1:\quad \frac{\partial S_1}{\partial t}=\frac{-1}{2m}(2\nabla S_0\nabla S_1+\nabla^2 S_0) \tag{2.12.8}$$

比较(2.12.7)及(2.12.1)式后可见，取 S 为作用量后，薛定谔方程在零级近似下回到哈密顿-雅可比方程。

为研究方程式(2.12.8)的物理意义，注意准确到一级近似，有

$$\rho=|\psi|^2=|e^{\frac{i}{\hbar}(S_0-i\hbar S_1)}|^2=e^{2S_1} \tag{2.12.9}$$

$$\nabla\rho=2\nabla S_1 e^{2S_1} \tag{2.12.10}$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=2\frac{\partial S_1}{\partial t}e^{2S_1} \tag{2.12.11}$$

利用(2.12.11)式可将(2.12.8)式改写成

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}=\frac{-1}{2m}[2\nabla\rho\nabla S_0+2\rho\nabla^2 S_0]$$

这正是连续性方程(2.12.3)式。

由此我们得出下述结论：

(1) $\hbar\to 0$ 时，量子力学过渡到经典力学。准确到 $\hbar^0$，即零级近似，薛定谔方程过渡到哈密顿-雅可比方程。准确到 $\hbar^1$，即一级近似，给出连续性方程。这说明，薛定谔方程比牛顿方程的含意更广。根本原因在于满足薛定谔方程的波函数，还满足玻恩统计解释。因而由薛定谔方程可以导出几率流守恒定律。几率流守恒定律作经典近似后，就给出连续性方程。

(2) 比较(2.12.5)及(2.12.6)式可见，经典近似所必须满足的条件是

$$\frac{1}{2m}(\nabla S_0)^2\gg\left|\frac{i\hbar}{2m}\nabla^2 S_0\right| \tag{2.12.12}$$

或者写成

$$\frac{p^2}{2m} \gg \left| \frac{\hbar}{2m} \mathrm{div} \boldsymbol{p} \right| \tag{2.12.13}$$

即动能远大于动量的变化。为进一步说明(2.12.13)式的物理意义,以一维情况为例。在一维情况下,(2.12.13)式化为

$$p^2 \gg \left| \hbar \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} \right|$$

由 $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$ 得 $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$,代入上式后得

$$\left(\frac{2\pi\hbar}{\lambda}\right)^2 \gg \left| \hbar \cdot (2\pi\hbar)\left(-\frac{1}{\lambda^2}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}x}\right) \right|$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}x} \ll 2\pi \tag{2.12.14}$$

德布罗意波长 λ 是 x 的慢变函数。由于 $\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p}$,$\hbar \to 0$ 相当于 $\lambda \to 0$。德布罗意波长变化很慢而且本身就很短,这正是经典情况。

本章小结

1. 玻恩统计解释:$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 给出在 t 时刻,粒子出现在 $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的几率,和态叠加原理 $\psi = \sum_i C_i \psi_i$:在 ψ 态中,出现态 ψ_i 的几率是 $|C_i|^2 \Big/ \sum_i |C_i|^2$,是量子力学的两个基本原理。利用玻恩统计解释,可算出力学量的平均值。
2. 波函数随时间的变化由薛定谔方程决定:

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(\boldsymbol{r},t)\psi$$

当势场 $U(\boldsymbol{r})$ 不显含 t 时,解是定态解 $\psi(\boldsymbol{r},t) = \psi(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}Et/\hbar}$,$\psi(\boldsymbol{r})$ 满足定态薛定谔方程

$$H\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right]\psi = E\psi$$

3. 在给定边界条件后，可以求一维或三维定态薛定谔方程的解。当 $U(r)$ 连续，或者有非奇性的有限个间断点时，ψ 和 ψ' 连续。当 $U(r)$ 具有一阶奇点时，在奇点处 ψ 连续，ψ' 不连续；当 $U(r)$ 具有高于一阶的奇点时，在奇点处，ψ 和 ψ' 均不连续。
4. 求解薛定谔方程一般步骤为：将方程无量纲化；写出各个区间相应的薛定谔方程；研究它的渐近行为并引入适当的变换；级数求解，并考察求得的级数解是否满足波函数不发散的自然边界条件；求能量本征值和本征函数；归一化。最后考察所求得的解的物理意义。
5. 一维定态薛定谔方程和三维定态薛定谔方程各具有一些一般的性质，如波函数的图象，朗道坠落等，利用这些性质有利于求解薛定谔方程。
6. 一维宽度为 $2a$ 的无限深势阱的能谱是 $E_n = \dfrac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$，$(n=1,2,\cdots)$；波函数是

$$\psi_n = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\dfrac{n\pi}{2a}(x+a) & |x| < a \\ 0 & |x| \geqslant a; \end{cases}$$

一维方势阱总有束缚态解。一维谐振子能谱是 $E_n = \left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega$，$(n=0,1,2,\cdots)$，波函数是 $\left(\dfrac{\alpha}{\pi^{1/2}2^n n!}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_n(\alpha x)$，$\alpha = \sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}$。氢原子的能谱是 $E_n = -\dfrac{me^4}{2\hbar^2 n^2}(n=1,2,3\cdots)$；波函数是 $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$。三维无限深球形势阱的能谱是 $E_{n_r l} = \dfrac{\hbar^2\chi^2_{n_r l}}{2ma^2}$，波函数是 $C_{kl}j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\varphi)$，三维有限深球方势阱可以不存在束缚态，至少有一个束缚态的条件是 $U_0a^2 \geqslant \dfrac{\pi^2\hbar^2}{8m}$。
7. 在非相对论量子力学中，除无穷势垒外，粒子总可以贯穿势垒。势垒高度越高，宽度越大，贯穿系数越小。透射系数和反射系数之和为 1。
8. 由于波函数统计解释，几率流守恒定律自动包含在薛定谔方程中。当 $\hbar \to 0$ 时，在零级近似下，薛定谔方程过渡到经典力学中的哈密顿方程；在一级近似下，给出连续性方程。

习　　题

2.1. 一维运动的粒子处在$\psi = \begin{cases} Axe^{-\lambda x} & 当\ x \geqslant 0 \\ 0 & 当\ x < 0 \end{cases}$的态，求：

(i) 粒子的动量分布函数，

(ii) 动量的平均值。

2.2. 设在 $t = 0$ 时，粒子的状态为

$$\psi = A\left(\sin^2 kx + \frac{1}{2}\cos kx\right)$$

求粒子动量的平均值。

2.3. 粒子在势能为

$$U(x) = \begin{cases} U_1 & 当\ x \leqslant 0 \\ 0 & 当\ 0 < x < a \\ U_2 & 当\ x \geqslant a \end{cases}$$

的场中运动，证明对于能量 $E < U_1 < U_2$ 的状态，能量由关系式

$$ka = n\pi - \sin^{-1}\frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_1}} - \sin^{-1}\frac{\hbar k}{\sqrt{2mU_2}}$$

决定，其中 $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$。

2.4. 粒子处在势能

$$U(x) = \begin{cases} \infty & 当\ x < 0\ 和\ x > 2a + b \\ 0 & 当\ 0 \leqslant x \leqslant a\ 和\ a + b \leqslant x \leqslant 2a + b \\ U_0 & 当\ a < x < a + b \end{cases}$$

的场中运动，求在能量小于 U_0 的情况下，决定能量的关系式。

2.5. 证明对于任意势垒，粒子的反射系数 R 和透射系数 D 之和等于 1。

2.6. 设粒子的能量 $E > 0$，求粒子在势阱 $U(x) = \begin{cases} -U_0 & x < 0 \\ 0 & x > 0 \end{cases}$

壁 $x = 0$ 处的反射系数。

2.7. 一维谐振子处在 $\psi(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi^{1/2}}}e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2} - \frac{i}{2}\omega t}$ 状态，求：

(i) 势能的平均值；

(ii) 动量的几率分布函数；

(iii) 动能的平均值。

2.8. 求一维谐振子处在第一激发态时几率最大的位置。

2.9. 设粒子在势阱宽度为a的一维无限深势阱中运动，如果粒子的状态由波函数

$$\psi(x)=\frac{4}{\sqrt{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\cos^2\frac{\pi x}{a}$$

描述，求粒子的能量的可能值和相应的几率。

2.10. 在势阱宽度为a的一维无限深势阱中运动的粒子，如果粒子的状态由波函数$\psi(x)=Ax(a-x)$描述，A为归一化常数，求粒子能量的几率分布和能量的平均值。

2.11. 设两个方势垒的形状分别是：

$$U(x)=\begin{cases}0 & x<0\\ U_1 & 0\leqslant x\leqslant a\end{cases},U(x)=\begin{cases}0 & a<x<b,x>c\\ U_2 & b\leqslant x\leqslant c\end{cases}$$

求粒子连续贯穿两个方势垒的贯穿系数。

2.12. 证明对于一维谐振子，无论处在那个本征态，它的动能平均值恒等于势能平均值。

2.13. 求势场$U(x)=\dfrac{-U_0}{e^{x/a}+1}$，入射粒子能量$E>0$时的反射系数。

2.14. 设氢原子处在$\psi=\dfrac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-r/a_0}$，$a_0$为玻尔半径，求：

(i) r的平均值；

(ii) 势能$-e^2/r$的平均值；

(iii) 动量几率分布函数。

2.15. 设粒子在一维势垒宽度为a的无限高势垒中运动，求粒子作用在势垒壁上的平均力。

2.16. 设氢原子处在基态，求：

(i) 它在动量表象中的表示式；

(ii) p_x和$p_x{}^2$的平均值；

(iii) x和x^2的平均值。

2.17. 利用氢原子的能谱公式，写出：

(i) 电子偶数(Positronium)，即 e^+ -e^- 形成的束缚态的能级；

(ii) 以 μ^- 介子代表核外电子所形成的 μ 介原子的能级；

(iii) μ^+ 和 e^- 形成的束缚态(Muonium) 的能级。

2.18. 设势场为 $U(r) = -\dfrac{a}{r} + \dfrac{A}{r^2}(a, A > 0)$，求粒子的能量本征值。

2.19. 设势场为 $U(r) = Br^2 + A/r^2, (A, B > 0)$，求粒子的能量本征值。

2.20. 一个质量为 m 的粒子被限制在半径为 $r = a$ 和 $r = b$ 的两个不可穿透的同心球面之间运动，不存在其他势场。求粒子的基态能量和基态波函数。

2.21. 证明在非相对论量子力学中，在辏力场 $V(r)$ 中运动的粒子，其束缚态满足

$$|\psi(0)|^2 = \frac{m}{2\pi}\left\langle \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r} \right\rangle - \frac{1}{2\pi}\left\langle \frac{L^2}{r^3} \right\rangle$$

式中 $\psi(0)$ 是原点波函数，L^2 是角动量平方(选$\hbar = 1$ 为单位)。

2.22. 一个质量为 m 的粒子在一个三维方势阱 $V(r)$ 中运动。

证明：

(a) 对于一个半径 R 一定的阱，只有阱深至少有一个极小值时，才可能有束缚态，计算这一极小值。

(b) 在一维情况下，类似问题的结果和三维的有何不同？

(c) 上述(a)，(b) 结果中的一般性质对任意形状的势阱是否仍然成立？例如在一维情况下，若

$$U(x) = \begin{cases} \lambda f(x) < 0, a \leqslant x \leqslant b \\ 0, x < a \text{ 或 } x > b \end{cases}$$

保持 $f(x)$ 不变，讨论不同的 λ 值。

2.23. 一电子在一无限大接地平面导体的上方运动，它被自己的象电荷吸收，但电子不能穿透导体表面。试写出电子作三维运动的哈密顿量和它满足的边界条件，并求出电子的能级和在基态时，电子和导体表面之间的平均距离。

2.24. 一个质量为 m 的非相对论粒子在一势场中运动，势场是 $U(x,y,z) = A(x^2 + y^2 + 2\lambda xy) + B(z^2 + 2\mu z)$，其中 $A > 0, B > 0, |\lambda| < 1, \mu$ 是任意的，求：

(i) 能量的本征值

(ii) 现在使势变成 U_{new}，对于 $z>-\mu$ 及任何 $x,y,U_{new}=U$；对于 $z<-\mu$ 及任何 $x,y,U_{new}=+\infty$，求基态能量。

2.25. 一个刚体具有惯性矩 I_z，可以自由地在 x-y 平面中转动。令 φ 为 x 轴与转动轴之间的夹角，求：

(i) 能量本征值和相应的本征函数；

(ii) 若在 $t=0$ 时，转子由波包 $\psi(0)=A\sin^2\varphi$ 描述，求在 $t>0$ 时的 $\psi(t)$。

2.26. 考虑一维波函数 $\psi(x)=A\left(\frac{x}{x_0}\right)^n e^{-x/x_0}$，其中 A,n,x_0 是常数，

(i) 利用薛定谔方程，求势场 $U(x)$ 和能量 E。（这时 $\psi(x)$ 可视为当 $x\to\infty$ 时 $V(x)\to 0$ 的薛定谔方程的本征函数）。

(ii) 比较你所给出的势场和轨道角动量为 l 的氢原子态的有效径向势的异同。

2.27. 通常在量子力学薛定谔方程中，若已知全部能谱和全部本征函数，可以反过来推出相互作用势。这称为反散射问题。若只知道部分能谱和波函数，有时也可给出关于势场的一些性质。证明：

(i) 若势场满足 $\frac{d^2V}{dr^2}\gtrless 0$，则零点波函数满足 $|\psi_{2s}(0)|\gtrless|\psi_{1s}(0)|$。

(ii) 记势场 $V(r)$ 中粒子的状态为 $|n_r,l\rangle=\psi_{n_r l}$，则若

$$\frac{d^2}{dr^2}\left(V+\frac{l(l+1)}{r^2}\right)>0,\text{必有 }|\psi_{0l}(0)|\leqslant|\psi_{1l}(0)|。$$

（提示：参阅：A. Martin, Phys. Lett. **70B**(1977)192，苏汝铿，周子翔：高能物理与核物理，**9**(1985)625）。

2.28. 对于 $2P$ 和 $3D$ 能级，定义 $\varepsilon=E_{2P}-E_{3D},u=r\psi_{2P},v=r\psi_{3D}$。势场满足 $V=\lambda^2V(\lambda r)$，λ 是小参量，证明：

(i) 在 $(0,\infty)$ 区间中，u^2-v^2 有且仅有一个零点。

(ii) 令 $W(x)=x\left(2V+x\frac{dV}{dx}\right)$，则若满足 $W(0)=0$，且 $\frac{d^2W}{dx^2}\gtrless 0$，相应地必有 $\frac{d\varepsilon}{d\lambda}\lesseqgtr 0$。

（提示：参阅：苏汝铿，梁俊：高能物理与核物理 **5**(1981)694）。

A. Martin, Phys, Lett. **67B**(1977)330, H. Grosse, Phys, Lett. **68B** (1977) 343)。

2.29. 粒子在势壁附近的行为，可从下面近似模型出发考虑。一粒子在一维

势场 $U(x)=\begin{cases}-U_0\delta(x) & x>-d \\ \infty & x<-d\end{cases}$ 中运动，求：

(i) 当势壁离粒子很远时，对束缚态能量的修正值。并据此说明“远离”的意义。

(ii) 至少存在一个束缚态时，U_0 和 d 应满足的条件。

2.30. 一维薛定谔方程的本征值谱可依次排列成：$E_1<E_2<\cdots<E_n<\cdots$。

(i) 若势场 $U_1(x)$ 给的本征值为 E_{1n}，$U_2(x)$ 给出的本征值是 E_{2n}，且 $U_1(x)\leqslant U_2(x)$，证明必有 $E_{1n}\leqslant E_{2n}$；

(ii) 考虑势场 $U(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}kx^2, & |x|<a \\ \frac{1}{2}ka^2, & |x|\geqslant a\end{cases}$ 求这个势所能具有的最大的束缚态的数目 N。

2.31. 放射性同位素 $_{83}\mathrm{Bi}^{212}$ 衰变成 $_{81}\mathrm{Tl}^{208}$，同时放出能量为 6.1MeV 的 α 粒子

(i) 为了计算寿命，首先讨论如图 2.31 题有限高势垒，计算一个质量为 M 的粒子从左边入射的透射系数 T，粒子的能量为 E，并设 $T\ll 1$（见图 2.31 题）

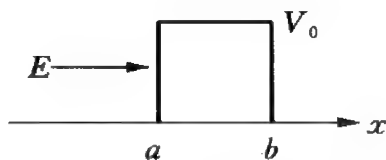


图 2.31 题

(ii) 利用上面的结果，选择敏感的势垒参数来近似 α 粒子势，对 $_{83}\mathrm{B_i}^{212}$ 的寿命作一个粗略的数值估计。

2.32. 一束单一能量 E 的非相对论中子打到一个厚度为 t 的平板平面上，在这平板中，中子在一吸引的均匀势阱中运动，势阱的深度为 V，中子束与平面的法线的夹角为 θ（如图 2.32 题）；

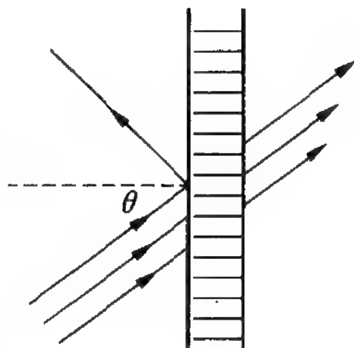


图 2.32 题

(i) 如果 $t\to\infty$，有多少中子被反射？

(ii) 如果 V 是排斥势，且 $V=E$，但 t 是有限的，有多少中子被反射？

第三章　矩阵力学基础(Ⅰ)
—— 力学量和算符

在上一章中我们系统地介绍了波动力学。它的着眼点是波函数 $\psi(x,t)$。薛定谔从粒子的波动性出发，用波函数 $\psi(x,t)$ 描述粒子的运动状态。通过在波函数随时间的变化即其运动方程中引入 $\hbar$ 的方法，在一定的边界条件下，求解定态薛定谔方程，证明对于束缚态，会出现量子化的、分立的本征谱。在本章和下一章中，我们将介绍另一种量子化的方案。它是海森堡、玻恩、约丹、狄拉克提出和实现的。着眼点是力学量和力学量的测量。他们将力学量看成算符。通过将经典力学运动方程中的坐标和动量都当作算符的方法，引入 $\boldsymbol{r}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 的对易关系，将经典的泊松括号改为量子的泊松括号，实现量子化。这种量子化，通常称为正则量子化。在选定了一定的"坐标系"或称表象后，算符用矩阵表示。算符的运算归结为矩阵的运算。本章将首先讨论力学量的算符表示和算符的矩阵表示，证实量子力学中的力学量必须用线性厄米算符表示。在选取特定的表象即"坐标系"后，这些算符对应线性厄米矩阵。然后进一步讨论力学量的测量，它的可能值、平均值以及具有确定值的条件。我们将证实算符的运动方程中含有对易子，出现 $\hbar$。在矩阵力学中，算符的运动方程起着和波动力学中波函数的运动方程 —— 薛定谔方程 —— 同样的作用。

§3.1　力学量的平均值

在量子力学中，微观粒子的运动状态用波函数描述。一旦给出了波函数 ψ，就确定了微观粒子的运动状态。于是自然要问，所谓"确定"是什么意思，在什么意义下讲"确定"？在本章中我们将看

到：所谓"确定"，是在能给出几率和求得平均值意义下说的。一般说来，当微观粒子处在某一运动状态时，它的力学量，如坐标、动量、角动量、能量等，不同时具有确定的数值，而具有一系列可能值，每一可能值均以一定的几率出现。当给定描述这一运动状态的波函数 ψ 后，力学量出现各种可能值的相应的几率就完全确定。利用统计平均的方法，可以算出该力学量的平均值，进而与实验的观测值相比较。例如处于基态的氢原子，其电子的坐标和动量不同时具有确定的数值。但电子坐标具有某一确定值 $\boldsymbol{x}_0$ 的几率，或电子动量具有某一确定值 $\boldsymbol{p}_0$ 的几率，却完全可由氢原子的基态波函数给出。相应地，坐标 $\boldsymbol{x}$ 的平均值和动量 $\boldsymbol{p}$ 的平均值也完全确定。既然一切力学量的平均值原则上均可由 ψ 给出，而且这些平均值就是在 ψ 所描述的状态下相应的力学量的观测结果，在这种意义下一般认为，波函数描写了粒子的运动状态。

在 §2.3 讨论薛定谔方程时曾指出，力学量动量用算符来表示的对应关系是：$\hat{\boldsymbol{p}} \to -\mathrm{i}\hbar\nabla$。动能是 $\hat{T} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$，定态薛定谔方程就是能量算符的本征方程。现在问：这种力学量用算符来表示的对应关系，是否仅是一种类比，其中是否还存在着更深刻的物理内涵？另外，是否任何力学量，均可用算符表示？而且除能量算符外，其他算符是否也有相应的本征方程？如果一切力学量均可用算符表示的命题成立，其逆命题，即一切算符均对应力学量是否也成立？比方说，开方就是个算符，它是否也对应力学量？量子力学中能对应力学量的算符是否有某种限制？本章将回答这些问题。

为此，先讨论力学量的平均值。对以波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 描述的状态，按照波函数的统计解释，$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 表示在 t 时刻在 $\boldsymbol{r}$—$\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 中找到粒子的几率，因此坐标 $\boldsymbol{r}$ 的平均值显然是

$$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\boldsymbol{r},t)\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.1}$$

坐标 $\boldsymbol{r}$ 的函数 $f(\boldsymbol{r})$ 的平均值是

$$\langle f(\boldsymbol{r})\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\psi^*(\boldsymbol{r},t)f(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.2}$$

这里已经假定，波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 满足归一条件(2.1.6)式。

现在讨论动量算符的平均值。显然，$\boldsymbol{p}$ 的平均值 $\langle\boldsymbol{p}\rangle$ 不能简单地写成 $\int_{-\infty}^{\infty}|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\boldsymbol{p}\mathrm{d}\boldsymbol{r}$，因为 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 只表示在 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}+\mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 中的几率而不代表在 $\boldsymbol{p}\to\boldsymbol{p}+\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 中找到粒子的几率。要计算 $\langle\boldsymbol{p}\rangle$，应该先找出在 t 时刻，在 $\boldsymbol{p}\to\boldsymbol{p}+\mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 中找到粒子的几率 $|C(\boldsymbol{p},t)|^2\mathrm{d}\boldsymbol{p}$。按 § 2.2 的讨论，这相当于对 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 作傅里叶变换，而 $C(\boldsymbol{p},t)$ 由公式

$$C(\boldsymbol{p},t)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(Et-\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.3}$$

给出。动量 $\boldsymbol{p}$ 的平均值可表示为

$$\langle\boldsymbol{p}\rangle=\int C^*(\boldsymbol{p},t)\boldsymbol{p}C(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p} \tag{3.1.4}$$

这里已经用了若 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 归一，则 $C(\boldsymbol{p},t)$ 也归一的条件。

但是上面这种作法，却不但间接，而且麻烦。应该找出一种直接从 $\psi(\boldsymbol{x},t)$ 计算动量平均值的方法。为此，我们先计算动量 $\boldsymbol{p}$ 在 x 方向的分量 p_x 的平均值。由(3.1.4)式得

$$\begin{aligned}\langle p_x\rangle&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{p}\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}}\psi^*(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right]\\&\quad\times p_x\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\int\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}'}\psi(\boldsymbol{r}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\right]\\&=\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi^*(\boldsymbol{r},t)\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r}',t)\left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int p_x\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{p}\right]\end{aligned} \tag{3.1.5}$$

利用公式

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int p_x\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{p}=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\int\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{p}$$

$$= -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\delta^3(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{3.1.6}$$

可将(3.1.5)式改写为

$$\begin{aligned}\langle p_x\rangle &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\left[\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi(\boldsymbol{r}',t)\delta^3(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right] \\ &= \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned} \tag{3.1.7}$$

同理有

$$\langle p_y\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.8}$$

$$\langle p_z\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.9}$$

由此得出结论：要在状态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中求动量 p_x,p_y,p_z 的平均值，只需以相应的微分算符 $-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial y}$，$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}$，作用在 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 上，然后乘以 $\psi^*(\boldsymbol{r},t)$，再对全空间积分就可求得。将(3.1.7)，(3.1.8)及(3.1.9)式写成矢量式，得

$$\langle \boldsymbol{p}\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.10}$$

记动量算符为

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla \tag{3.1.11}$$

可将(3.1.10)式写成

$$\langle \boldsymbol{p}\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\,\hat{\boldsymbol{p}}\,\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.12}$$

同理，不难证实，当 n 为正整数时 p_x^n 的平均值可写成

$$\langle p_x^n\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t)\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.1.13}$$

同理还可给出 p_y^n,p_z^n 的平均值。对于任何动量 $\boldsymbol{p}$ 的解析函数 $f(\boldsymbol{p})$，

总可将 $f(\boldsymbol{p})$ 按 $\boldsymbol{p}$ 作泰勒展开并逐项积分，然后利用平均值公式(3.1.12)和(3.1.13)式求得它的平均值，从而有

$$\langle f(\boldsymbol{p})\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t) f(\hat{\boldsymbol{p}}) \psi(\boldsymbol{r},t) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (3.1.14)$$

比方，动能的平均值是

$$\langle T\rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (3.1.15)$$

角动量 $\boldsymbol{L}$ 的平均值是

$$\langle \boldsymbol{L}\rangle = \langle \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}\rangle = \int \psi^* [\boldsymbol{r} \times (-\mathrm{i}\hbar\nabla)] \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (3.1.16)$$

(3.1.10)式表明：动量的平均值依赖于波函数的梯度 $\nabla\psi$。这正是波粒二象性的反映。按德布罗意关系(1.4.3)式，波长 λ 越短，动量越大。显然，若 $\nabla\psi$ 越大，则 λ 越短；因而动量的平均值越大。

综合上述我们得出，在求平均值的意义下，力学量可以用算符来代替。在用坐标表象中的波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 计算动量平均值时，需要引进动量算符。除动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}} = -\mathrm{i}\hbar\nabla$ 外，能量算符和角动量算符分别为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\boldsymbol{r}) \\ \hat{\boldsymbol{L}} &= \boldsymbol{r} \times (-\mathrm{i}\hbar\nabla) \end{aligned} \qquad (3.1.17)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= y\hat{p}_z - z\hat{p}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{L}_y &= z\hat{p}_x - x\hat{p}_z = -\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} \right) \end{aligned} \qquad (3.1.18)$$

粒子的任何一个力学量 O 的平均值总可以表示为

$$\langle O\rangle = \int \psi^* \hat{O} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (3.1.19)$$

$\hat{O}$是与力学量O相应的算符。在本章中，算符在它的顶上用“∧”表示。在对算符比较熟悉以后，为避免书写麻烦，我们将略去记号“∧”。

在 §2.2 中曾指出，同一量子态既可用坐标表象中的波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 表示，也可用动量表象中的波函数 $C(\boldsymbol{p},t)$ 表示。与在坐标表象中，动量用算符来表示相似，在动量表象中，坐标也必须用算符来表示。可以证明，在动量表象中的坐标算符是

$$\hat{x}=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial p_x},\hat{\boldsymbol{r}}=\mathrm{i}\hbar\nabla_p \tag{3.1.20}$$

平均值是

$$\langle\boldsymbol{r}\rangle=\int C^*(\boldsymbol{p},t)(\mathrm{i}\hbar\nabla_p)C(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p} \tag{3.1.21}$$

$$\langle F(\boldsymbol{r})\rangle=\int C^*(\boldsymbol{p},t)F(\mathrm{i}\hbar\nabla_p)C(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p} \tag{3.1.22}$$

相应地，在动量表象中的定态薛定谔方程是

$$\left[\frac{p^2}{2m}+U(\mathrm{i}\hbar\nabla_p)\right]C(\boldsymbol{p})=EC(\boldsymbol{p}) \tag{3.1.23}$$

请读者自己证明动量表象中的这些结论。

§3.2　算符的运算规则

若某一运算将函数v变为函数u，记作

$$u=\hat{F}v \tag{3.2.1}$$

则表示这一运算的符号$\hat{F}$称为算符。若算符$\hat{F}$满足

$$\hat{F}(C_1v_1+C_2v_2)=C_1\hat{F}v_1+C_2\hat{F}v_2 \tag{3.2.2}$$

其中v_1、v_2是任意函数，C_1,C_2是常数，则$\hat{F}$称为线性算符。动量算

符、积分算符等均为线性算符。若算符$\hat{I}$满足

$$\hat{I}v = v \tag{3.2.3}$$

v为任意函数，则称$\hat{I}$为单位算符。

在数学上，若存在映照$\hat{F}$，将集合$\mathscr{F}_1$中的元素$x_1(x_1 \subset \mathscr{F}_1)$，映照到集合$\mathscr{F}_2$中的元素$x_2(x_2 \subset \mathscr{F}_2)$，记作$\hat{F}: x_1 \to x_2$或$\hat{F}x_1 = x_2$，若集合$\mathscr{F}_1$和$\mathscr{F}_2$均为数集，则称$\hat{F}$为函数；若$\mathscr{F}_1$是一般的集合而$\mathscr{F}_2$是数集，则称$\hat{F}$为泛函；若$\mathscr{F}_1$和$\mathscr{F}_2$均为一般集合，则称$\hat{F}$为算子或算符。

1. 算符的运算规则

算符的一般运算规则如下：

算符之和　算符$\hat{A}$和$\hat{B}$之和$(\hat{A}+\hat{B})$，定义为

$$(\hat{A}+\hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi \tag{3.2.4}$$

ψ为任意函数。显然，算符之和满足交换律和结合律

$$\hat{A}+\hat{B}=\hat{B}+\hat{A}$$

$$\hat{A}+(\hat{B}+\hat{C}) = (\hat{A}+\hat{B})+\hat{C}$$

而且，线性算符之和仍为线性算符。

算符之积　算符$\hat{A}$和$\hat{B}$之积$\hat{A}\hat{B}$，定义为

$$(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi) \tag{3.2.5}$$

算符$\hat{A}\hat{B}$对任意函数ψ的运算，等于先用$\hat{B}$对ψ运算，得出$\hat{B}\psi$，然后再用算符$\hat{A}$对$\hat{B}\psi$进行运算得到的结果。一般说来，算符之积与算符的前后次序有关，不满足交换律

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \tag{3.2.6}$$

比方，取$\hat{A}=x$；$\hat{B}=\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$，则

$$x\hat{p}_x\psi=-\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

但

$$\hat{p}_x x\psi=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)=-\mathrm{i}\hbar\psi-\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

因此有

$$(x\hat{p}_x-\hat{p}_x x)\psi=\mathrm{i}\hbar\psi \tag{3.2.7}$$

由于ψ是任意函数，从(3.2.7)式得

$$x\hat{p}_x-\hat{p}_x x=\mathrm{i}\hbar \tag{3.2.8}$$

从(3.2.8)式可见$x\hat{p}_x\neq\hat{p}_x x$。

记$\hat{A}\hat{B}$和$\hat{B}\hat{A}$之差为

$$[\hat{A},\hat{B}]\equiv\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A} \tag{3.2.9}$$

称为算符$\hat{A}$，$\hat{B}$的对易关系或对易子。(3.2.8)式表明，x与$\hat{p}_x$的对易子$[\hat{x},\hat{p}_x]=\mathrm{i}\hbar$。若算符$\hat{A}$和$\hat{B}$的对易子为零，则称算符$\hat{A}$和$\hat{B}$对易。这时$\hat{A}$，$\hat{B}$之积$\hat{A}\hat{B}$满足交换律：$\hat{A}\hat{B}=\hat{B}\hat{A}$。例如，$\hat{p}_x$与$y$就是相互对易的算符。

利用对易子的定义(3.2.9)式，容易证明，存在下列恒等式：

$$[\hat{A},\hat{B}]=-[\hat{B},\hat{A}]$$

$$[\hat{A},\hat{A}]=0$$

$$[\hat{A},C]=0 \qquad (\text{若}C\text{为常数})$$

$$[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}]=[\hat{A},\hat{B}]+[\hat{A},\hat{C}]$$

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}]=\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{B}]\hat{C} \tag{3.2.10}$$

$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}]=\hat{A}[\hat{B},\hat{C}]+[\hat{A},\hat{C}]\hat{B}$$

$$[\hat{A},[\hat{B},\hat{C}]]+[\hat{B},[\hat{C},\hat{A}]]+[\hat{C},[\hat{A},\hat{B}]]=0$$

最后一式称为雅可比恒等式。

作为例子，我们讨论角动量算符$\hat{L}=\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{p}}$，它的三个分量分别是

$$\hat{L}_x=y\hat{p}_z-z\hat{p}_y=-\mathrm{i}\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y=z\hat{p}_x-x\hat{p}_z=-\mathrm{i}\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{3.2.11}$$

$$\hat{L}_z=x\hat{p}_y-y\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

它们和坐标算符的对易子是

$$[\hat{L}_x,x]=0,[\hat{L}_x,y]=\mathrm{i}\hbar z,[\hat{L}_x,z]=-\mathrm{i}\hbar y$$

$$[\hat{L}_y,x]=-\mathrm{i}\hbar z,[\hat{L}_y,y]=0,[\hat{L}_y,z]=\mathrm{i}\hbar x \tag{3.2.12}$$

$$[\hat{L}_z,x]=\mathrm{i}\hbar y,[\hat{L}_z,y]=-\mathrm{i}\hbar x,[\hat{L}_z,z]=0$$

(3.2.12) 式可表示为

$$[\hat{L}_\alpha,x_\beta]=\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\mathrm{i}\hbar x_\gamma \tag{3.2.13}$$

上式中，$\alpha,\beta,\gamma=1,2,3$ 表示相应的分量，$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 称为列维 - 斯维塔 (Levi-Civita) 记号，满足

$$\varepsilon_{123}=1$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}=-\varepsilon_{\beta\alpha\gamma}=-\varepsilon_{\alpha\gamma\beta} \tag{3.2.14}$$

任意两个相邻下脚标的对换，$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ 改变正负号。若任意两个下脚标相同，则为零。比如有 $\varepsilon_{112} = \varepsilon_{121} = 0$。

同理，可以证明角动量算符和动量算符的对易子是

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{p}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \mathrm{i} \hbar \hat{p}_\gamma \tag{3.2.15}$$

角动量算符各个分量之间的对易子是

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \mathrm{i} \hbar \hat{L}_\gamma \tag{3.2.16}$$

(3.2.16) 式表明，角动量算符的三个分量 $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$ 之间，彼此互不对易。(3.2.16) 式中不为零的等式也可写成

$$\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}} = \mathrm{i} \hbar \hat{\boldsymbol{L}} \tag{3.2.17}$$

而坐标和动量的对易子(3.2.8) 式也可写成

$$[x_\alpha, \hat{p}_\beta] = \mathrm{i} \hbar \, \delta_{\alpha\beta} \tag{3.2.18}$$

其中

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \tag{3.2.19}$$

算符的乘幂　算符 $\hat{A}$ 的 n 次幂定义为

$$\hat{A}^n = \underbrace{\hat{A} \cdot \hat{A} \cdots \hat{A}}_{n} \tag{3.2.20}$$

例如，若 $\hat{A} = \dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$，则 $\hat{A}^n = \dfrac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n}$，算符之乘幂显然满足

$$\hat{A}^{m+n} = \hat{A}^m \cdot \hat{A}^n$$

$$[\hat{A}^m, \hat{A}^n] = 0$$

作为例子，考察 $\hat{L}^2$。由

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{3.2.21}$$

显然有

$$\begin{aligned}
[\hat{L}^2, L_x] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x]\hat{L}_y + \hat{L}_z[\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x]\hat{L}_z \\
&= -\mathrm{i}\hbar[\hat{L}_y\hat{L}_z + \hat{L}_z\hat{L}_y] + \mathrm{i}\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y + \mathrm{i}\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z = 0
\end{aligned}$$

由于坐标轴 x,y,z 的选择本来就是任意的；只须保持右旋坐标系，(x,y,z) 的顺序不变，定义哪个轴是 x 轴，哪个轴是 y 轴，不影响计算结果。因此有

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_\alpha] = 0, \quad (\alpha = x, y, z) \tag{3.2.22}$$

即角动量 的平方算符与任何一个角动量的分量算符均对易。事实上，(3.2.13)，(3.2.15) 和(3.2.16) 式中的 $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$，正是表征了上述右旋坐标系的性质。

算符的函数　若 $F(x)$ 是 x 的解析函数，则算符 $\hat{A}$ 的函数 $F(\hat{A})$ 一般可定义为

$$\hat{F}(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F^{(n)}(0)}{n!} \hat{A}^n \tag{3.2.23}$$

例如，算符 $\hat{A}$ 的指数函数的定义是

$$\mathrm{e}^{\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^n}{n!} \tag{3.2.24}$$

算符之逆　若算符 $\hat{A}$ 满足

$$\hat{A}u = v$$

且能从上式中唯一地解出 u 来，则定义算符 $\hat{A}$ 的逆算符 $\hat{A}^{-1}$ 为

$$\hat{A}^{-1}v = u \tag{3.2.25}$$

并非所有算符都有逆算符存在。但若$\hat{A}^{-1}$存在，则必有

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \hat{I} \tag{3.2.26}$$

$$[\hat{A}, \hat{A}^{-1}] = 0$$

(3.2.26)式中，$\hat{I}$是单位算符。

2. 算符的矩阵表示

算符所满足的上述运算规则使我们想起了一种数学工具——矩阵，因为算符运算和矩阵运算完全一样。为了解算符的矩阵表示，先讨论普通的矢量空间。

(1) 矢量空间

以二维矢量空间为例。选$(\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2)$为二维矢量空间中的一组正交标准基，满足

$$\boldsymbol{e}_i \cdot \boldsymbol{e}_j = \delta_{ij}$$

记$\boldsymbol{A}$为二维矢量空间中的一个矢量

$$\boldsymbol{A} = A_1\boldsymbol{e}_1 + A_2\boldsymbol{e}_2$$

$\hat{R}(\theta)$为二维矢量空间中一个转角为θ的转动算符，经$\hat{R}(\theta)$作用后，矢量$\boldsymbol{A}$变为矢量$\boldsymbol{B}$，

$$\boldsymbol{B} = \hat{R}(\theta)\boldsymbol{A} \tag{3.2.27}$$

或写成

$$\boldsymbol{B} = B_1\boldsymbol{e}_1 + B_2\boldsymbol{e}_2 = A_1\hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_1 + A_2\hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_2 \tag{3.2.28}$$

(3.2.28)式中的$\hat{R}(\theta)(\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2)$，就是将坐标系$(x_1, x_2)$中的基矢转动$\theta$角后变成新坐标系$(x'_1, x'_2)$中的基矢$(\boldsymbol{e}_1', \boldsymbol{e}_2')$，由图3.2.1可见，

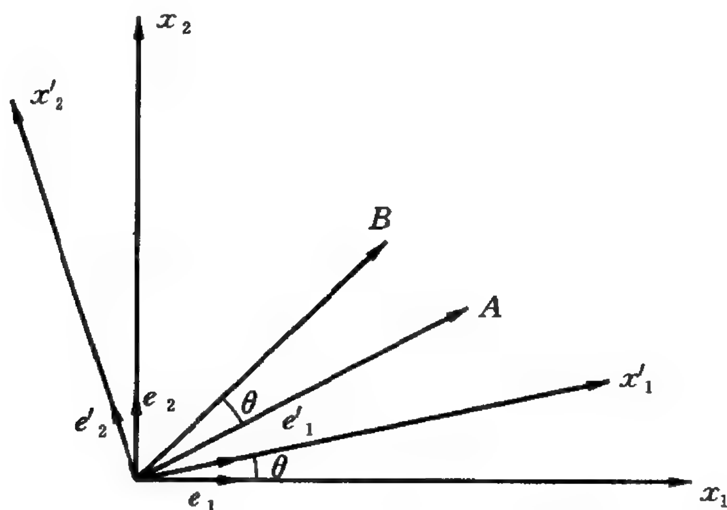


图 3.2.1　二维矢量空间

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{e}_1' &= \hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_1 = \cos\theta\boldsymbol{e}_1 + \sin\theta\boldsymbol{e}_2 \\
\boldsymbol{e}_2' &= \hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_2 = -\sin\theta\boldsymbol{e}_1 + \cos\theta\boldsymbol{e}_2
\end{aligned}
\tag{3.2.29}
$$

式中：$\cos\theta = \boldsymbol{e}_1 \cdot \boldsymbol{e}_1' = \boldsymbol{e}_1 \cdot \hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_1$ 是新基矢 $\boldsymbol{e}_1'$ 在旧坐标系 x_1 方向的基矢 $\boldsymbol{e}_1$ 上的投影；$\sin\theta = \boldsymbol{e}_2 \cdot \boldsymbol{e}_1' = \boldsymbol{e}_2 \hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_1$ 是新基态 $\boldsymbol{e}_1'$ 在旧坐标系 x_2 方向的基矢 $\boldsymbol{e}_2$ 上的投影。将(3.2.29)式代入(3.2.28)式，得

$$
\begin{aligned}
B_1 &= A_1\cos\theta - A_2\sin\theta \\
B_2 &= A_1\sin\theta + A_2\cos\theta
\end{aligned}
\tag{3.2.30}
$$

或写成矩阵形式

$$
\begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} \tag{3.2.31}
$$

因此，算符 $\hat{R}(\theta)$ 可以用矩阵表示

$$
R(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{3.2.32}
$$

相应地，新、旧坐标系中基矢的变化也可用矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} e_1' \\ e_2' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} = \boldsymbol{R}^{\mathrm{T}}(\theta) \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} \quad (3.2.33)$$

$\boldsymbol{R}^{\mathrm{T}}(\theta)$ 是 $R(\theta)$ 的转置矩阵。由(3.2.32)及(3.2.33)式，有

$$\boldsymbol{R}^{\mathrm{T}} R = I$$

即

$$\boldsymbol{R}^{\mathrm{T}}(\theta) = R^{-1}(\theta) \quad (3.2.34)$$

$R(\theta)$ 是正交矩阵。

由此得出结论：在矢量空间中的一个转动，或者说一个算符，对应一个矩阵。这个矩阵的列向量为

$$\begin{pmatrix} R_{11} \\ R_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} R_{12} \\ R_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

分别由新坐标系中的基矢 $\boldsymbol{e}_1' = \hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_1$，$\boldsymbol{e}_2' = \hat{R}(\theta)\boldsymbol{e}_2$ 在旧坐标中的 投影排列而成，是新基矢在旧基中的表示。(3.2.31)和(3.2.33)式亦可写成

$$B_i = \sum_j R_{ij} A_j \quad (3.2.35)$$

$$e_i' = \sum_j R_{ji} e_j \quad (3.2.36)$$

(2) 希尔伯特(Hilbert)空间

现在将上述讨论推广到量子力学。将描述量子体系的状态的 ψ 视为一个矢量，则任何一个使 ψ 变为 ψ' 的算符运算，均相应于一个矩阵，这个矩阵和原来描述矢量 ψ 的矩阵的乘积，给出矩阵 ψ'。但是这里要注意，由于一般说来，ψ 是复数，因此描述 ψ 的矢量是个复 矢量，这个矢量所在的空间，是个复的函数空间。它的基矢是个函 数。而且空间的维数既可以是有限的，也可以是无限的，对于连续 谱的情况，甚至可以是不可数的。这种函数空间，称为希尔伯特

空间。*

记$\{e_i\}(i=1,2,\cdots)$为希尔伯特空间中的一组基，则任一态矢量$\boldsymbol{x}$在$\{e_i\}$中可表示为

$$\boldsymbol{x}=\sum_i x_i e_i \tag{3.2.37}$$

以算符$\hat{O}$作用于态矢量$\boldsymbol{x}$后得

$$\begin{aligned}\boldsymbol{x}'=\hat{O}\boldsymbol{x}=\hat{O}\sum_i x_i e_i=\sum_i x_i\hat{O}e_i\\=\sum_{ij}x_i O_{ji}e_j=\sum_j x'_j e_j\end{aligned} \tag{3.2.38}$$

即有

$$x'_j=\sum_i O_{ji}x_i \tag{3.2.39}$$

(3.2.38)式可写成矩阵形式，为

$$\begin{pmatrix}x'_1\\x'_2\\\vdots\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}O_{11}&O_{12}&\cdots\\O_{21}&O_{22}&\cdots\\\cdots&\cdots&\cdots\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\\vdots\end{pmatrix} \tag{3.2.40}$$

综合上述，我们得出结论：

① 体系的一个量子态，在希尔伯特空间中用一个矢量表示，这个矢量称为态矢量。

② 在希尔伯特空间中给定了一组基矢$\{e_i\}(i=1,2,\cdots)$后，态矢量可以用它在基矢中的投影，即用分量表示，从而表示为一个列矩阵$\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\\vdots\end{pmatrix}$，即波函数。在量子力学中，给定了一组基矢，称为给

* 本书不拟对希尔伯特空间作严谨和系统的讨论，有兴趣的读者可参阅：N. I. Akhiezer and I. M. Glazman, Theory of Linear Operators in Hilbert Space Vol. Ⅰ, Ⅱ. Pub. Company, New York 1961, 1963.

定了一个表象。给定表象后，量子态用波函数表示。

③ 算符是在希尔伯特空间中从一个矢量到另一个矢量的运算。给定表象，即给定一组基矢后，一个算符对应一个矩阵，表示为

$$\begin{bmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{bmatrix}$$

其它的矩阵元 O_{ij} 由算符 $\hat{O}$ 作用后的新基矢 $e_j' = \hat{O} e_j$ 在旧基矢 e_i 上的投影给出。

④ 一般说来，在量子力学中的希尔伯特空间，是复的函数空间。相互正交的基矢的数目，既可以是有限的，也可以是无限的。

关于量子态和算符的矩阵表示，我们在下一章讨论表象理论时，还会作更详细的阐述。

§3.3 厄米算符的本征值和本征函数

为说明量子力学中能表示力学量的算符的性质，本节将介绍一种具有非常重要性质的算符 —— 厄米算符。为此，先引进一些定义：

1. 希尔伯特空间中矢量的内积

希尔伯特空间中的两个态矢量，在选定基矢后的两个波函数 ψ 和 φ 的内积为

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \int \psi^* \varphi \, d\boldsymbol{r} \tag{3.3.1}$$

它具有下述性质：

(i) $$\langle\psi|\psi\rangle = \int |\psi|^2 d\boldsymbol{r} \geqslant 0 \tag{3.3.2}$$

(ii) $$\langle\psi|\varphi\rangle^* = \langle\varphi|\psi\rangle \tag{3.3.3}$$

(iii) 若 C_1, C_2 为常数，则有

$$\langle\psi|C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2\rangle = C_1\langle\psi|\varphi_1\rangle + C_2\langle\psi|\varphi_2\rangle \tag{3.3.4}$$

$$\langle C_1\psi_1 + C_2\psi_2|\varphi\rangle = C_1^*\langle\psi_1|\varphi\rangle + C_2^*\langle\psi_2|\varphi\rangle \tag{3.3.4$'$}$$

2. 转置算符 $\tilde{\hat{O}}$

若算符$\tilde{\hat{O}}$满足

$$\langle\psi|\tilde{\hat{O}}\varphi\rangle = \langle\varphi^*|\hat{O}\psi^*\rangle \tag{3.3.5}$$

即

$$\int\psi^*\tilde{\hat{O}}\varphi\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int\varphi\hat{O}\psi^*\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.3.5$'$}$$

则称$\tilde{\hat{O}}$为转置算符。转置算符$\tilde{\hat{O}}$具有下述性质：

(i) 转置算符$\tilde{\hat{O}}$所对应的矩阵为$\hat{O}$的转置矩阵，其矩阵元满足

$$\tilde{O}_{mn} = O_{nm} \tag{3.3.6}$$

(ii) 转置算符的乘积满足

$$\widetilde{AB} = \tilde{B}\tilde{A} \tag{3.3.7}$$

因为

$$(\widetilde{AB})_{nm} = (AB)_{mn} = \sum_l A_{ml}B_{ln} = \sum_l \tilde{B}_{nl}\tilde{A}_{lm} = (\tilde{B}\tilde{A})_{nm}$$

3. 复共轭算符$\hat{O}^*$

将算符$\hat{O}$中的所有复量均换成它的共轭复量，称为$\hat{O}$的复共轭算符$\hat{O}^*$。例如算符$\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$的复共轭算符$\hat{p}_x^* = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x} = -\hat{p}_x$。

4. 厄米共轭算符$\hat{O}^+$

定义厄米共轭算符$\hat{O}^+$为

$$\hat{O}^+ = \tilde{\hat{O}}^* \tag{3.3.8}$$

有

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{O}^+\varphi\rangle &= \langle\psi|\tilde{\hat{O}}^*\varphi\rangle = \langle\psi^*|\tilde{\hat{O}}\varphi^*\rangle^* \\ &= \langle\varphi|\hat{O}\psi\rangle^* = \langle\hat{O}\psi|\varphi\rangle\end{aligned} \tag{3.3.9}$$

容易看出，$\hat{p}_x$的厄米共轭算符$\hat{p}_x{}^+$就是它自己，即$\hat{p}_x{}^+ = \hat{p}_x$，哈密顿算符的厄米共轭算符也是它自己，即$\hat{H}^+ = \hat{H}$。而且，厄米共轭算符的乘积满足

$$(\hat{A}\hat{B}\hat{C}\cdots)^+ = \cdots\hat{C}^+\hat{B}^+\hat{A}^+ \tag{3.3.10}$$

5. 厄 米 算 符

若$\hat{O}^+ = \hat{O}$，则称算符$\hat{O}$为自厄米共轭算符，简称厄米算符。由(3.3.9)式，按定义，厄米算符满足

$$\langle\psi|\hat{O}\varphi\rangle = \langle\hat{O}\psi|\varphi\rangle \tag{3.3.11}$$

或写成

$$\int\psi^*\hat{O}\varphi\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int(\hat{O}\psi)^*\varphi\,\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.3.12}$$

厄米算符具有下述性质：

(i) 两厄米算符之和仍为厄米算符。

(ii) 当且仅当两厄米算符$\hat{A}$和$\hat{B}$对易时，它们之积才为厄米算符。因为

$$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+ = \hat{B}\hat{A}$$

只在$[\hat{A},\hat{B}] = 0$时，$\hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B}$，才有$(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{A}\hat{B}$，即$\hat{A}\hat{B}$仍为厄

米算符。

(iii) 无论厄米算符$\hat{A}$,$\hat{B}$是否对易,算符$\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B}+\hat{B}\hat{A})$及$\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})$必为厄米算符,因为

$$\begin{aligned}\left[\frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\right]^+ &= -\frac{1}{2i}\hat{B}^+\hat{A}^+ + \frac{1}{2i}\hat{A}^+\hat{B}^+ \\ &= \frac{1}{2i}(\hat{A}^+\hat{B}^+ - \hat{B}^+\hat{A}^+) \\ &= \frac{1}{2i}(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\end{aligned}$$

(iv) 任何算符总可分解为

$$\hat{O}=\hat{O}_+ + i\,\hat{O}_- \tag{3.3.13}$$

令$\hat{O}_+=\frac{1}{2}(\hat{O}+\hat{O}^+)$,$\hat{O}_-=\frac{1}{2i}(\hat{O}-\hat{O}^+)$,则$\hat{O}_+$和$\hat{O}_-$均为厄米算符。

在引进厄米算符的定义后,现在进一步讨论厄米算符的本征值和本征函数。在第二章中讨论的主要是能量算符的本征值和本征函数,现在把它推广到任意算符。

任意算符$\hat{F}$,若作用于一函数u后,所得结果等于一常数λ和u的乘积:

$$\hat{F}u=\lambda u \tag{3.3.14}$$

则称λ是$\hat{F}$的本征值,u为$\hat{F}$的本征函数,方程(3.3.14)式是$\hat{F}$的本征方程。一般说来,本征值λ既可以是实数,也可以是复数。它的个数既可以有限,也可以无限。本征值既可以分立取值,也可以连续取值。因此,由全部本征值构成的本征值谱,既可以是连续谱,也可以是分立谱。本征值和本征函数除决定于算符$\hat{F}$外,还决定于本征方程满足的边界条件。

对应于一个本征值，既可能只有一个本征函数，也可能有 g 个相互独立，彼此线性无关的本征函数。若对应于本征值 λ 有 g 个本征函数，且不能找到 g 个常数 $C_1, C_2, \cdots, C_g$，使等式

$$C_1 u_1 + C_2 u_2 + \cdots + C_g u_g = 0$$

成立，则称本征值 λ 简并，简并度为 g。

现在证明，厄米算符的平均值、本征值、本征函数等具有下述重要性质：

① 厄米算符的平均值是实数，因为

$$\overline{O} = \int \psi^* \hat{O} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int (\hat{O} \psi)^* \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = (\int \psi^* \hat{O} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r})^* = \overline{O}^* \tag{3.3.15}$$

② 在任何状态下平均值均为实数的算符必为厄米算符。

证：由 $\overline{O} = \overline{O}^*$ 得

$$\langle \psi | \hat{O} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} \psi \rangle^* = \langle \hat{O} \psi | \psi \rangle \tag{3.3.16}$$

但由(3.3.16)式不足以说明算符$\hat{O}$厄米，因为 ψ 是同一个态。要证明$\hat{O}$厄米，必须按厄米算符的定义，证明$\langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle = \langle \hat{O} \psi_1 | \psi_2 \rangle$成立。为此，取 ψ_1, ψ_2 为两个任意的波函数，令 $\psi = \psi_1 + \psi_2$，利用算符 $\hat{O}$ 在任何状态，包括 ψ 态的平均值为实数，即由(3.3.16)式得

$$\langle (\psi_1 + \psi_2) | \hat{O} (\psi_1 + \psi_2) \rangle = \langle \hat{O} (\psi_1 + \psi_2) | (\psi_1 + \psi_2) \rangle \tag{3.3.17}$$

又因$\hat{O}$在 ψ_1, ψ_2 态中的平均值也是实数，因此(3.3.17)式可改写为

$$\langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{O} \psi_1 \rangle = \langle \hat{O} \psi_1 | \psi_2 \rangle + \langle \hat{O} \psi_2 | \psi_1 \rangle \tag{3.3.18}$$

对 ψ_1 和 ψ_2 作变换，令

$$\psi_1 \to \psi_1 e^{ia}, \psi_2 \to \psi_2 e^{ib} \quad (a,b \text{ 为任意实数})$$

代入(3.3.18)式后得

$$\begin{aligned} & e^{i(b-a)}[\langle\psi_1|\hat{O}\psi_2\rangle - \langle\hat{O}\psi_1|\psi_2\rangle] \\ & = e^{-i(b-a)}[\langle\hat{O}\psi_2|\psi_1\rangle - \langle\psi_2|\hat{O}\psi_1\rangle] \end{aligned} \tag{3.3.19}$$

因为 a,b 任意,(3.3.19)式成立的充要条件为

$$\langle\psi_1|\hat{O}\psi_2\rangle = \langle\hat{O}\psi_1|\psi_2\rangle$$

$$\langle\psi_2|\hat{O}\psi_1\rangle = \langle\hat{O}\psi_2|\psi_1\rangle$$

因此,$\hat{O}$ 必为厄米算符。得证。

由于力学量的观测值应为实数,而一般地,力学量在任何状态下的观测值就是在该状态下的平均值,由性质①、②得。量子力学中,可观测的力学量所对应的算符必为厄米算符。另外,在量子力学中还必须满足态叠加原理,而要满足态叠加原理,算符必须是线性算符。综合上述,我们得出结论:在量子力学中,能和可观测的力学量相对应的算符必然是线性厄米算符。

③ 厄米算符的本征值为实数。厄米算符在本征态中的平均值就等于本征值。

由本征方程 $\hat{O}\psi = \lambda\psi$ 得

$$\overline{O} = \int \psi^* \hat{O} \psi d\boldsymbol{r} = \lambda \int \psi^* \psi d\boldsymbol{r} = \lambda \tag{3.3.20}$$

因此,利用性质①,②得 λ 必为实数。

④ 厄米算符属于不同本征值的本征函数正交。

证:

$$\hat{O}\psi_n = O_n\psi_n$$

$$\hat{O}\psi_m = O_m\psi_m$$

且 $O_m \neq O_n (m \neq n)$,因为 $\hat{O}$ 是厄米算符,它的本征值是实数,O_m

$= O_m^*$。本征方程的共轭方程为

$$\hat{O}^* \psi_m^* = O_m \psi_m^*$$

由

$$\langle \hat{O} \psi_m | \psi_n \rangle = O_m \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

及$\hat{O}$的厄米性质，$\langle \hat{O} \psi_m | \psi_n \rangle = \langle \psi_m | \hat{O} \psi_n \rangle$，及

$$\langle \psi_m | \hat{O} \psi_n \rangle = O_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle$$

得

$$(O_m - O_n) \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$$

又因 $O_m \neq O_n$，得

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0 \qquad (3.3.21)$$

得证。若本征函数是归一化的，则有

$$\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & m = n \\ 0 & m \neq n \end{cases} \qquad (3.3.22)$$

厄米算符属于不同本征值的本征函数正交归一。

⑤ 厄米算符的简并的本征函数可以经过重新组合后使它正交归一化。

假定 O_n 本征值有 g 度简并

$$\hat{O} \psi_{ni} = O_n \psi_{ni} \quad (i = 1, 2, \cdots, g) \qquad (3.3.23)$$

前面的证明不适用。一般说来，这些简并的本征函数并不相互正交。但我们总可以把 g 个本征函数 $\psi_{ni}(i = 1, 2, \cdots, g)$ 重新线性组合为 g 个新的函数

$$v_{nj} = \sum_{i=1}^{g} a_{ji} \psi_{ni} \quad (j = 1, 2, \cdots, g) \qquad (3.3.24)$$

使得这些新函数 v_{nj} 相互正交。的确，v_{nj} 的正交归一条件

$$\begin{aligned}\int v_{nj}^* v_{nj'}\mathrm{d}\boldsymbol{r} &= \sum_{i=1}^{g}\sum_{i'=1}^{g} a_{ji}^* a_{j'i'}\int \psi_{ni}^*\psi_{ni'}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \delta_{jj'} \quad (j,j' = 1,2,\cdots,g)\end{aligned} \tag{3.3.25}$$

中，归一化条件 $j=j'$ 有 g 个，正交条件 $j\neq j'$ 有 $\frac{g(g-1)}{2}$ 个，共有 $g+\frac{g(g-1)}{2}=\frac{g(g+1)}{2}$ 个。但待定系数 a_{ji} 有 g^2 个。当 $g>1$ 时，$g^2>\frac{g(g+1)}{2}$，待定系数 a_{ji} 的数目大于 a_{ji} 所应满足的方程的数目。因此可以有许多种方法选择 a_{ji}，使简并的本征函数正交归一化。

综合性质 ③，④ 得出结论：无论是否简并，厄米算符的本征函数系正交归一。

⑥ 厄米算符的本征函数系具有完备性。

设 $\{\psi_n(x)\}$ 是某一厄米算符的本征函数系，n 取值既可以是连续的，也可以是分立的。可以证明，任何与 $\{\psi_n(x)\}$ 满足同样边界条件且在同样区域内定义的波函数 $\psi(x)$，都可按 $\{\psi_n(x)\}$ 展开。由于厄米算符的本征函数系具有正交、归一和完备性，因此可以用它作为一组基矢，以构成希尔伯特空间。任何在这个空间中定义的波函数，都可按 $\{\psi_n(x)\}$ 展开，得

$$\psi(x) = \sum_n C_n\psi_n(x) \tag{3.3.26}$$

若本征值 n 连续，(3.3.26) 式改为

$$\psi(x) = \int C_n\psi_n(x)\mathrm{d}n \tag{3.3.27}$$

若 n 的取值部分连续，部分分立，则 $\psi(x)$ 可表示为(3.3.26) 及 (3.3.27) 式的叠加。叠加系数可由 $\{\psi_n(x)\}$ 的正交归一性给出。因为以 $\psi_m^*(x)$ 乘(3.3.26) 式的两端并对变数的整个区域作积分后，得

$$\int \psi_m^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x = \sum_n C_n \int \psi_m^*(x)\psi_n(x)\mathrm{d}x$$
$$= \sum_n C_n \delta_{mn} = C_m \quad (3.3.28)$$

本书不拟 对厄米算符的本征函数系的完备性作严格的证明，有兴趣的读者可参阅有关专著。*

⑦ 厄米算符的本征函数系具有封闭性。

取$\{\psi_n(x)\}$为某一厄米算符的本征函数系。由$\{\psi_n(x)\}$的完备性，利用(3.3.26)及(3.3.28)式得

$$\psi(x) = \sum_n C_n \psi_n(x) = \sum_n \left[\int \psi_n^*(x')\psi(x')\mathrm{d}x' \right] \psi_n(x)$$
$$= \int \psi(x') \left[\sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x) \right] \mathrm{d}x' \quad (3.3.29)$$

因为$\psi(x)$是任意函数，因此当且仅当

$$\sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x) = \delta(x-x') \quad (3.3.30)$$

(3.3.29)式才能成立。公式(3.3.30)表示本征函数系具有封闭性。当本征值为连续谱时，(3.3.30)式可改为

$$\int \psi_\lambda^*(x')\psi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda = \delta(x-x') \quad (3.3.30)'$$

若本征值既有分立谱，又有连续谱，则封闭性表示为

$$\sum_n \psi_n^*(x')\psi_n(x) + \int \psi_\lambda^*(x')\psi_\lambda(x)\mathrm{d}\lambda = \delta(x-x') \quad (3.3.30)''$$

厄米算符本征函数系的封闭性在实际运算中是非常重要的。在量子力学、量子统计乃至量子场论的实际运算过程中经常要插入“中间态”进行运算，就是利用(3.3.30)式。

---

* 例如能量算符本征函数系的完备性，可参阅李政道：《场论和粒子物理学》，科学出版社，1980。

§ 3.4 连续谱本征函数

鉴于厄米算符的本征函数系具有正交、归一、完备、封闭等极端重要的性质，可以用它作为希尔伯特空间的基矢；而且在量子力学中，可观测量对应线性厄米算符，因此在本节中我们将先罗列一些线性厄米算符的本征函数系，然后再讨论若本征函数为连续谱本征函数时，如何进行归一化。

1. 线性厄米算符的本征函数示例

(1) 坐标算符$\hat{x}$

由本征方程

$$\hat{x}\,\delta(x - x') = x'\delta(x - x') \tag{3.4.1}$$

可知算符$\hat{x}$在自身表象中的本征函数是$\delta(x - x')$。而x'连续取值，是连续谱的本征函数。

(2) 动量算符$\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$

由本征方程

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x x/\hbar} = p_x\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x x/\hbar} \tag{3.4.2}$$

可知在以$\hat{x}$的本征函数为基矢的$\hat{x}$表象中，算符$\hat{p}_x$的本征函数是平面波$\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x x/\hbar}$，本征值$p_x$也连续取值。

(3) 角动量算符$\hat{\boldsymbol{L}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times \hat{\boldsymbol{p}} = \hat{\boldsymbol{r}} \times (-\mathrm{i}\hbar\,\nabla)$

引入球坐标

$$x = r\sin\theta\cos\varphi$$

$$y = r\sin\theta\sin\varphi$$

$$z = r\cos\theta$$

对角动量算符作坐标变换，得出在球坐标中的角动量算符是

$$\hat{L}_x = \mathrm{i}\hbar\left(\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \mathrm{ctg}\,\theta\cos\,\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

$$\hat{L}_y = -\mathrm{i}\hbar\left(\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \mathrm{ctg}\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\varphi}\right) \tag{3.4.3}$$

$$\hat{L}_z = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$= -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \tag{3.4.4}$$

相应的本征方程是

$$\hat{L}_z\Phi_m = m\hbar\,\Phi_m,\quad \Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\varphi} \tag{3.4.5}$$

或

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta,\varphi) = m\hbar\,Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.4.6}$$

而$\hat{L}^2$的本征方程是

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{3.4.7}$$

$\hat{L}^2$与$\hat{L}_z$有共同的本征函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$，球谐函数$Y_{lm}(\theta,\varphi)$是正交归一的，相应的本征值$l(l+1)\hbar^2$和$m\hbar$为分立谱。

问题 1　求$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的本征函数和相应的本征值。

(4) 动能算符

在直角坐标系中，动能算符表示为

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{3.4.8}$$

它的本征函数是平面波。在球坐标中，动能算符为

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2mr^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$
$$= \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr} \qquad (3.4.9)$$

其中$\hat{p}_r{}^2 = -\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)$，$\hat{p}_r$ 是动量算符的径向分量。

2. 连续谱本征函数的归一化

(1) 无穷空间的归一化

以平面波为例。$\hat{p}_x$ 的本征函数 $\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{ip_x\cdot x/\hbar}$ 不能用普通的方法归一化，因为它的模不是平方可积的，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_{p_x}^*(x)\psi_{p_x}(x)\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}|\psi_{p_x}(x)|^2\mathrm{d}x \to \infty$$

不能使它归一化为1。在数学上，它只能归一化为 δ 函数。利用公式

$$\delta(x' - x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik(x-x')}\mathrm{d}k \qquad (3.4.10)$$

得

$$\langle\psi_{p_x'}|\psi_{p_x''}\rangle = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}e^{i(p_x''-p_x')x/\hbar}\mathrm{d}x = \delta(p_x'' - p_x') \qquad (3.4.11)$$

同样，$\hat{x}$ 的本征函数 $\delta(x - x')$ 也可用同样的方式归一化。$\hat{x}$ 的本征函数 $\psi_{x'}(x) = \delta(x - x')$ 满足

$$\langle\psi_{x'}|\psi_{x''}\rangle = \int\delta(x' - x)\delta(x'' - x)\mathrm{d}x = \delta(x' - x'') \qquad (3.4.12)$$

事实上，凡连续谱的本征函数都可用 δ 函数的方式归一化。

(2) 箱归一化

如果我们仍然要求按通常的方式对动量本征函数归一化，即仍然要归一化为一而不是 δ 函数，就必须放弃无穷空间的积分，采

用箱归一化的方法。先以一维情况为例。设一维平面波只能在 $\left(-\frac{L}{2},\frac{L}{2}\right)$ 的区间中运动，且满足周期性边界条件：波函数在 $-\frac{L}{2}$ 和 $\frac{L}{2}$ 处的数值相同

$$\psi\left(\frac{-L}{2}\right)=\psi\left(\frac{L}{2}\right) \tag{3.4.13}$$

则这时的本征值 p_x 将分立，且相应的本征函数可按通常的方式归一化。事实上，对于厄米算符，周期性边界条件是最自然的边界条件。比如，由 $\hat{p}_x$ 的厄米性，有

$$\int_{-\frac{L}{2}}^{L/2}\varphi^*\ \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\ \frac{\partial}{\partial x}\psi\ \mathrm{d}x=\int_{-L/2}^{L/2}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\ \frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^*\psi\ \mathrm{d}x=\int_{-L/2}^{L/2}-\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\ \frac{\partial\varphi^*}{\partial x}\psi\mathrm{d}x$$

即

$$\begin{aligned}0&=\int_{-L/2}^{L/2}\varphi^*\ \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\ \frac{\partial\psi}{\partial x}\mathrm{d}x+\int_{-L/2}^{L/2}\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\ \frac{\partial\varphi^*}{\partial x}\psi\mathrm{d}x\\&=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\int_{-L/2}^{L/2}\frac{\partial(\varphi^*\psi)}{\partial x}\mathrm{d}x=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\varphi^*\psi\Big|_{-L/2}^{L/2}\end{aligned}$$

得

$$\frac{\varphi^*\left(\frac{L}{2}\right)}{\varphi^*\left(-\frac{L}{2}\right)}=\frac{\psi\left(-\frac{L}{2}\right)}{\psi\left(\frac{L}{2}\right)}=\text{const.} \tag{3.4.14}$$

由于 φ 和 ψ 任意，因此(3.4.14)式只能是个常数。考虑到波函数本身可以差个常数因子，不失普遍性，可将(3.4.14)式中的常数选为1，这就是周期性的边界条件(3.4.13)式。

利用(3.4.13)式及 $\psi_{p_x}(x)=\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x x/\hbar}$ 得

$$\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}p_x L}{2\hbar}}=\mathrm{e}^{\frac{-\mathrm{i}p_x L}{2\hbar}}$$

即

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}p_x L/\hbar}=1$$

$$\frac{p_x L}{\hbar} = 2n\pi \quad (n = 0, \pm 1, \cdots)$$

$$p_x = \frac{2\pi \hbar n}{L} = \frac{nh}{L} \tag{3.4.15}$$

因此 p_x 分立取值，构成分立谱。取分立谱时的平面波为

$$\psi_{p_n}(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i2\pi nx/L} \tag{3.4.16}$$

它的正交归一条件是

$$\int_{-L/2}^{L/2} \psi_{p_n}^* \psi_{p_m} dx = \delta_{mn} \tag{3.4.17}$$

显然，若 $L \to \infty$，即箱的体积为无穷大时，由(3.4.15)式可知，$\Delta p_x = \frac{(n+1)h}{L} - \frac{nh}{L} = \frac{h}{L} \to 0$，本征谱变成连续谱，回到无穷空间归一化的情况。在从分立谱过渡到连续谱时，存在如下对应关系：

$$\frac{h}{L} \to dp_x \tag{3.4.18}$$

$$\frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \longrightarrow \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \tag{3.4.19}$$

易将上述结果推广到三维情况。取体积 $V = L^3$，则箱归一化后的波函数为

$$\psi_{\boldsymbol{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}/\hbar} \tag{3.4.20}$$

$$p_x = \frac{h}{L} n_x, p_y = \frac{h}{L} n_y, p_z = \frac{h}{L} n_z \quad (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \cdots) \tag{3.4.21}$$

$$\frac{h^3}{L^3} \longrightarrow d\boldsymbol{p} \tag{3.4.22}$$

$$\frac{1}{L^3}\sum_{n_x,n_y,n_z=-\infty}^{\infty} = \frac{1}{V}\sum_{n_x,n_y,n_z=-\infty}^{\infty} \longrightarrow \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\boldsymbol{p} \tag{3.4.23}$$

从(3.4.23)式可见，每个量子态在以粒子的动量、坐标为基底的相空间(称为 μ 空间)中对应 h^3 体积元。这正是量子统计中熟知的结果。*

三维情况下，箱归一化的正交归一条件是

$$\int_{-L/2}^{L/2}\mathrm{d}x\int_{-L/2}^{L/2}\mathrm{d}y\int_{-L/2}^{L/2}\mathrm{d}z\psi_{\boldsymbol{p}}\psi_{\boldsymbol{p}'} = \delta_{p_xp_x'}\delta_{p_yp_y'}\delta_{p_zp_z'} \tag{3.4.24}$$

其中 $\boldsymbol{p}$ 及 $\boldsymbol{p}'$ 按(3.4.21)式的分立方式取值。在连续谱情况下，正交归一条件是

$$\frac{1}{h^3}\iiint_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')/\hbar}\mathrm{d}\boldsymbol{p} = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{3.4.25}$$

§3.5 量子力学中力学量的测量值

在量子力学中，力学量的测量是个比较复杂的问题。它不仅涉及物理学，而且涉及哲学。本节只讨论测量过程中的物理学问题。

1. 力学量有确定值的条件

记与某一力学量 F 相应的算符为 $\hat{F}$。按 §3.3，$\hat{F}$ 必为线性厄米算符。现在问：是否在任何一个状态 ψ 中，测量力学量 F 都有确定值？为回答这个问题，先看一个特例。例如在平面波所描述的状态中，测量动量 $\boldsymbol{p}$，必有确定值，因为平面波具有确定的动量。但若测量坐标 $\boldsymbol{r}$，则必无确定值，因为在平面波描述的状态中，粒子出现在空间各点的几率相同。因此显然不可能在任何状态中，测量任何力学量都同时具有确定的值。问题的关键在于，找出测量特定的力学量 F，使它能有确定值的状态。

* 参看苏汝铿："统计物理学"第四章第196页。复旦大学出版社，1990年版。

为此，先给“确定值”以严格的定义。在量子力学中，在某一状态 ψ 中测量力学量 F 具有确定值的充要条件是在该状态中力学量 F 的平方平均偏差为零。即

$$\langle(\Delta F)^2\rangle = 0 \tag{3.5.1}$$

$$\langle(\Delta F)^2\rangle = \langle(\hat{F} - \langle F\rangle)^2\rangle = \int \psi^* (\hat{F} - \langle F\rangle)^2 \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

由于 $\hat{F}$ 厄米，$\hat{F}$ 的平均值 $\langle F\rangle$ 是个数，因此 $\hat{F} - \langle F\rangle$ 也必厄米，利用 $\hat{F} - \langle F\rangle$ 厄米的条件可将上式写成

$$\begin{aligned}\langle(\Delta F)^2\rangle &= \int [(\hat{F} - \langle F\rangle)\psi]^* (\hat{F} - \langle F\rangle)\psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\ &= \int |(\hat{F} - \langle F\rangle)\psi|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \geqslant 0\end{aligned} \tag{3.5.2}$$

于是得出：$\langle(\Delta F)^2\rangle = 0$ 的充要条件是 $(\hat{F} - \langle F\rangle)\psi = 0$，即

$$\hat{F}\psi = \langle F\rangle\psi \tag{3.5.3}$$

由此得出结论：当且仅当 ψ 是力学量 $\hat{F}$ 的本征态时，在 $\hat{F}$ 的本征态 ψ 中测量 $\hat{F}$ 才有确定值。而且这个确定值，就是 $\hat{F}$ 在这个态的平均值。(3.5.3)式实际上就是 $\hat{F}$ 的本征方程，$\hat{F}$ 在态 ψ 的平均值 $\langle F\rangle$ 等于它的本征值。正因为 $\hat{F}$ 相应于态 ψ 的本征值就是它的平均值，也是它的实验测量得到的准确值，因此本征值和平均值都必须是实数。

若 ψ_1 和 ψ_2 是属于 $\hat{F}$ 同一本征值的两个不同的简并态，则显然在它们的线性组合给出的态 $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ 中测量 $\hat{F}$，也有确定值。而且这个确定值就是它的本征值，也等于 $\hat{F}$ 在 ψ 态中的平均值。

问题 1　若 ψ_1 和 ψ_2 是属于 $\hat{F}$ 两不同本征值的本征态，在

$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$($C_1$,$C_2$ 是常数) 中测量$\hat{F}$,结果如何?

2. 在非$\hat{F}$的本征态中测量$\hat{F}$

设$\hat{F}$ 所满足的本征方程为

$$\hat{F}\,\psi_n = F_n\psi_n \tag{3.5.4}$$

现在在一个非$\hat{F}$ 的本征态 ϕ 中测量$\hat{F}$。因为$\hat{F}$ 的本征函数系$\{\psi_n\}$ 正交归一完备,因此总可将 ϕ 按$\{\psi_n\}$ 展开

$$\phi = \sum_n C_n\psi_n \tag{3.5.5}$$

$\hat{F}$ 的平均值是

$$\begin{aligned}\langle F\rangle &= \int\phi^*\ \hat{F}\,\phi\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{m,n}C_m^*C_n\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\ \hat{F}\,\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\ &= \sum_{m,n}C_m^*C_nF_n\int\psi_m^*(\boldsymbol{r})\psi_n(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_{m,n}C_m^*C_nF_n\delta_{mn}\\ &= \sum_n|C_n|^2F_n\end{aligned} \tag{3.5.6}$$

因此,在非$\hat{F}$ 的本征态 ϕ 中测量力学量 F,无确定值,但有平均值,而且平均值是由$\hat{F}$ 的本征值 F_n 通过统计平均而得来。在$\langle F\rangle$ 中出现 F_n 的几率是 $|C_n|^2$,C_n 是将态 ϕ 按$\{\psi_n\}$ 展开时出现 ψ_n 态的几率幅。因此得出结论:在非$\hat{F}$ 的本征态 ϕ 中测量 F,虽然无确定值,但有各种可能值。这些可能值就是$\hat{F}$ 的本征值,而且可能值 F_n 出现的几率为 $|C_n|^2$。这个结论无论对$\hat{F}$ 的本征谱是分立谱、连续谱,还是既有连续谱又有分立谱都成立。

问题 2 若$\hat{F}$ 的本征值既有连续谱,又有分立谱,任一波函数 ϕ 按$\hat{F}$ 的本征函数系的展开式为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \sum_n C_n\psi_n(\boldsymbol{r}) + \int C_\lambda\psi_\lambda(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\lambda \tag{3.5.6$'$}$$

试在这种情况下证明上述结论。

3. 不同力学量同时有确定值的条件

若$\hat{F}$在态ψ有确定值，则ψ必须是$\hat{F}$的本征态，有

$$\hat{F}\psi = f\psi \tag{3.5.7}$$

同理，若另一力学量G在态ψ中也有确定值，则ψ必然也是$\hat{G}$的本征态，有

$$\hat{G}\psi = g\psi \tag{3.5.8}$$

ψ必须是$\hat{F}$和$\hat{G}$的共同本征函数。由

$$\hat{F}\hat{G}\psi = g\hat{F}\psi = gf\psi = \hat{G}\hat{F}\psi$$

即

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = 0 \tag{3.5.9}$$

但(3.5.9)式并不能说明$\hat{F}$和$\hat{G}$对易，因为ψ只是一个特定的波函数而非任意波函数。事实上，两个不对易的算符，如$\hat{L}_x$和$\hat{L}_z$，固然在一般状态下测量它们，不同时具有确定值。但在角量子数$l = 0$的状态中测量它们，却同时具有等于零的确定值。因为$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$，是个与角度$\theta,\varphi$无关的常数。虽则$\hat{L}_x$与$\hat{L}_z$不对易，但$Y_{00}(\theta,\varphi) = Y_{00}(\theta',\varphi') = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$仍是它们的共同本征函数，而且本征值均为零。

关于算符的对易性和测量的关系，存在下述定理和逆定理：

定理　若线性厄米算符$\hat{F}$和$\hat{G}$有不止一个共同本征函数，且这些本征函数构成完备系，则$\hat{F}$和$\hat{G}$必定可对易。

证：为方便起见，假定这些共同本征函数构成分立谱本征函数

系$\{\psi_n\}$。任何一个波函数ϕ均可展开为

$$\phi = \sum_n C_n \psi_n$$

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi = \sum_n C_n (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi_n = 0$$

由于ϕ是任意波函数，因此必有$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = [\hat{F}, \hat{G}] = 0$，$\hat{F}$和$\hat{G}$对易。　　证毕

逆定理　若线性厄米算符$\hat{F}$和$\hat{G}$对易，则它们必有共同的本征函数系，而且这共同本征函数系必为完备系。

证：先讨论无简并的情况。若ψ_n是$\hat{F}$的任一本征函数，满足

$$\hat{F}\psi_n = F_n \psi_n$$

则

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = F_n \hat{G}\psi_n$$

又因$[\hat{F}, \hat{G}] = 0$，$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{F}\hat{G}\psi_n$，由上述两等式得

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = F_n \hat{G}\psi_n \tag{3.5.10}$$

(3.5.10)式表明，$\hat{G}\psi_n$也是$\hat{F}$的本征函数，而且相应的本征值也是F_n。由于$\hat{F}$的本征函数无简并，对应于本征值F_n的本征函数只有一个，因此$\hat{G}\psi_n$与ψ_n必然描述同一个态，它们之间只能相差一个常数，以G_n记这一常数，得

$$\hat{G}\psi_n = G_n \psi_n \tag{3.5.11}$$

(3.5.11)式表明，ψ_n也是$\hat{G}$的本征函数。$\hat{F}$和$\hat{G}$有共同的本征函数ψ_n。由于上述证明可遍及$\hat{F}$中的任何一个本征函数，而且厄米算符$\hat{F}$的本征函数构成完备系，于是得出对易算符$\hat{F}$和$\hat{G}$具有共同的完备的本征函数系。

再讨论有简并的情况：

$$\hat{F}\psi_{n\alpha} = F_n\psi_{n\alpha} \quad (\alpha = 1,2,\cdots,f) \tag{3.5.12}$$

重复上述证明，显然有

$$\hat{F}\hat{G}\psi_{n\alpha} = F_n\hat{G}\psi_{n\alpha} \tag{3.5.13}$$

(3.5.13) 式表明，$\hat{G}\psi_{n\alpha}$ 也是 $\hat{F}$ 的本征函数，相应的本征值也是 F_n。但由于 $\hat{F}$ 的本征函数有简并，我们不能直接得出 $\hat{G}\psi_{n\alpha}$ 与 $\psi_{n\alpha}$ 只差一个常数的结论。但由于(3.5.13) 式，$\hat{G}\psi_{n\alpha}$ 的最一般的表示式只能是 $\psi_{n\alpha}$ 的线性组合。即

$$\Phi_n = \sum_{\alpha=1}^{f} C_\alpha\psi_{n\alpha} \tag{3.5.14}$$

现在证明，总可适当选择 C_α，使 Φ_n 为 $\hat{G}$ 的本征函数，满足

$$\hat{G}\Phi_n = G_n\Phi_n \tag{3.5.15}$$

的确，如若(3.5.15) 成立，有

$$\hat{G}\Phi_n = \hat{G}\sum_{\alpha=1}^{f} C_\alpha\psi_{n\alpha} = G_n\sum_{\alpha=1}^{f} C_\alpha\psi_{n\alpha} \tag{3.5.16}$$

在(3.5.16) 式后一个等号的两边同时乘上 $\psi_{n\alpha'}^*$ 并对空间积分得

$$\sum_{\alpha=1}^{f} C_\alpha\langle\psi_{n\alpha'}|\hat{G}|\psi_{n\alpha}\rangle = G_n\sum_{\alpha=1}^{f} C_\alpha\delta_{\alpha'\alpha}$$

记 $\langle\psi_{n\alpha'}|\hat{G}|\psi_{n\alpha}\rangle = G_{\alpha'\alpha}$，上式化为

$$\sum_{\alpha=1}^{f}(G_{\alpha'\alpha} - G_n\delta_{\alpha'\alpha})C_\alpha = 0 \tag{3.5.17}$$

(3.5.17) 式是个线性齐次方程组。方程组具有非零解的条件是它的系数行列式为零：

$$\det|G_{\alpha'\alpha} - G_n\delta_{\alpha'\alpha}| = 0 \tag{3.5.18}$$

这是个 f 行 f 列的行列式。由于$\hat{G}$厄米，有 $G_{\alpha'\alpha} = G^*_{\alpha\alpha'}$，可证明这时这个 f 次的代数方程的根存在。由(3.5.18)式解出 f 个根 $G_\beta(\beta = 1,2,\cdots,f)$，并将之代入(3.5.17)式，解出 f 组 $C_{\alpha\beta}(\beta = 1,2,\cdots, f)$，从而得出 f 个本征函数 $\Phi_{n\beta} = \sum_{\alpha=1}^{f} C_{\beta\alpha}\psi_{n\alpha}$，$(\beta = 1,2,\cdots,f)$。这样给出的本征函数，必然满足(3.5.15)式。即有

$$\hat{F}\,\Phi_{n\beta} = F_n\Phi_{n\beta}$$

$$\hat{G}\,\Phi_{n\beta} = G_\beta\Phi_{n\beta}$$

$\Phi_{n\beta}$ 就是我们要求的$\hat{F}$和$\hat{G}$的共同本征态。重复与无简并时同样的证明，可以得出对易算符$\hat{F}$和$\hat{G}$具有共同的完备的本征函数系的结论。　　证毕

上述定理可推广到多于两个算符的情况。如果一组算符具有共同的完备的本征函数系，则这组算符中的任何一个算符均与其他所有算符对易。反之，若这组算符彼此相互对易，则它们具有共同的完备的本征函数系。

问题 3　若$\hat{F}$和$\hat{G}$的本征值既有连续谱，又有分立谱，上述定理和逆定理是否仍然成立？

现在对上述定理作些总结和讨论：

(i) 虽然两相互对易的算符$\hat{F}$和$\hat{G}$有完备的共同本征函数系，但$\hat{F}$的本征函数不一定总是$\hat{G}$的本征函数。只有当$\hat{F}$的本征值无简并时，$\hat{F}$的本征函数才一定是$\hat{G}$的本征函数。在有简并时，一般说来，需要将属于同一个本征值的不同的本征函数重新作线性组合，才能得出$\hat{G}$的本征函数。以角动量算符为例：算符$\hat{L}^2$与$\hat{L}_z$对易，它们有完备的共同本征函数系 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$。$\hat{L}^2$与$\hat{L}_x$也对易，它们也有

完备的共同本征函数系 $Y_{lm}(\theta',\varphi')$。这里 θ' 和 φ' 表示选 x 轴为球坐标的极轴时的坐标系中的极角和方向角。由于 Y_{lm} 的自变量不同，因此一般说来 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 不等于 $Y_{lm}(\theta',\varphi')$，只有 $Y_{00}(\theta,\varphi) = Y_{00}(\theta',\varphi') = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ 是例外。即 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_x$ 的共同的本征函数系与 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的共同的本征函数系并不相同。$l \neq 0$ 时的 $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ 固然是 $\hat{L}^2$ 的本征函数，但却不是 $\hat{L}_x$ 的本征函数。比方说 $Y_{11}(\theta,\varphi)$ 是 $\hat{L}^2$ 和 $\hat{L}_z$ 的本征函数，但不是 $\hat{L}_x$ 的本征函数。但若将 $Y_{11}(\theta,\varphi)$，$Y_{10}(\theta,\varphi)$ 和 $Y_{1-1}(\theta,\varphi)$ 这三个属于 $\hat{L}^2$ 同一本征值 $2\hbar^2$ 的本征函数作不同的线性组合，一定可以分别给出 $\hat{L}_x$ 的本征函数 $Y_{11}(\theta',\varphi')$，$Y_{10}(\theta',\varphi')$，及 $Y_{1-1}(\theta',\varphi')$。请读者直接通过坐标变换证明上述结论。

(ii) 当 $\hat{F}$ 和 $\hat{G}$ 对易时，它们的共同的本征态的特性显然不仅由 $\hat{F}$，而且也由 $\hat{G}$ 确定。因此，要完全确定体系的状态，需要一组相互对易的力学量。由这组力学量的本征值或量子数来确定体系所处的状态。以氢原子的状态 ψ_{nlm} 为例。它由一组量子数 (n,l,m) 确定，这组量子数相应的力学量为能量 H，角动量 L^2 及角动量的 z 分量 L_z。算符 $\hat{H}$，$\hat{L}^2$，$\hat{L}_z$ 相互对易，这三个力学量完全确定了氢原子的状态 ψ_{nlm}。我们称这一组完全确定体系状态的力学量为力学量的完全集。完全集中力学量的数目与体系的自由度的数目相同。三维空间中，自由度是 3，决定体系状态需要三个其算符相互对易的力学量。当然，对不同体系，一般说来这三个力学量可以有不同的选择。如对自由粒子，这三个力学量可选为 $\hat{p}_x$，$\hat{p}_y$，$\hat{p}_z$。它们可以不同于氢原子的 $\hat{H}$，$\hat{L}^2$，$\hat{L}_z$。

(iii) 由此可见，简并来自不完全测量。确定氢原子状态需要同时测量 $\hat{H}$，$\hat{L}^2$ 及 $\hat{L}_z$。如果只测量 $\hat{H}$，只能确定主量子数 n，就导致出现 l 和 m 的简并。如果同时测量 $\hat{H}$ 和 $\hat{L}^2$，但未测量 $\hat{L}_z$，测量仍然不完全，简并仍然不能完全消除，仍然有关于量子数 m 的 $2l+1$ 度

简并。

综合上述，我们得出结论：当两个或多个力学量相互对易时，它们有完备的共同本征函数系。在这些共同的本征函数中测量这些力学量，它们将同时具有确定值。

§ 3.6　不确定性原理

设$\hat{A}$和$\hat{B}$为两个不对易的线性厄米算符。如 § 3.5 所述，在$\hat{A}$的本征态中测量力学量 A，有确定值，即该本征态的本征值，在数值上也等于$\hat{A}$在该态的平均值。现在问，在$\hat{A}$的本征态中测量另一力学量$\hat{B}$，会出现什么结果？进一步，如果在任一个既非$\hat{A}$又非$\hat{B}$的态中测量$\hat{A}$和$\hat{B}$，又会出现什么结果。

不确定性原理(Uncertainty Principle)（旧译测不准关系）回答了这个问题。我们先来对这个原理作一般证明：构造积分

$$I(\xi)=\int|\xi\hat{A}\psi-\mathrm{i}\hat{B}\psi|^2\mathrm{d}\boldsymbol{r}\geqslant 0 \qquad (3.6.1)$$

式中，ξ是实参数，ψ是任意波函数，$I(\xi)$之所以大于或等于零是因为被积函数不小于零。将(3.6.1)式的平方项展开，得

$$\begin{aligned}I(\xi)&=\int(\xi\hat{A}^*\psi^*+\mathrm{i}\hat{B}^*\psi^*)(\xi\hat{A}\psi-\mathrm{i}\hat{B}\psi)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&=\xi^2\int(\hat{A}^*\psi^*)(\hat{A}\psi)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&\quad-\mathrm{i}\xi\int[(\hat{A}^*\psi^*)(\hat{B}\psi)-(\hat{B}^*\psi^*)(\hat{A}\psi)]\mathrm{d}\boldsymbol{r}\\&\quad+\int(\hat{B}^*\psi^*)(\hat{B}\psi)\mathrm{d}\boldsymbol{r}\end{aligned}$$

由于$\hat{A}$，$\hat{B}$厄米，上式可写成

$$I(\xi)=\xi^2\int\psi^*\hat{A}^2\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}-\mathrm{i}\xi\int\psi^*(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A})\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\int\psi^*\hat{B}^2\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \xi^2\langle \hat{A}^2\rangle + \xi\langle \hat{C}\rangle + \langle \hat{B}^2\rangle \geqslant 0 \tag{3.6.2}$$

式中算符$\hat{C}$满足$[\hat{A},\hat{B}] = \mathrm{i}\hat{C}$，(3.6.2)式是关于$\xi$的二次式，不等式(3.6.2)成立的条件是

$$\langle \hat{A}^2\rangle\langle \hat{B}^2\rangle \geqslant \frac{\langle \hat{C}\rangle^2}{4} \tag{3.6.3}$$

即

$$[\langle \hat{A}^2\rangle \cdot \langle \hat{B}^2\rangle]^{1/2} \geqslant \frac{|\langle \hat{C}\rangle|}{2} = \frac{1}{2}|\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle| \tag{3.6.4}$$

(3.6.4)式对任两线性厄米算符$\hat{A},\hat{B}$均成立。令

$$\Delta\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A}\rangle,\quad \Delta\hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B}\rangle$$

显然，$\Delta\hat{A},\Delta\hat{B}$也是线性厄米算符，它们的对易子满足

$$[\Delta\hat{A},\Delta\hat{B}] = [\hat{A},\hat{B}] \tag{3.6.5}$$

由(3.6.5)及(3.6.4)式得

$$[\langle(\Delta\hat{A})^2\rangle\langle(\Delta\hat{B})^2\rangle]^{1/2} \geqslant \frac{1}{2}|\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle| \tag{3.6.6}$$

取算符$\hat{A} = x,\hat{B} = p_x$，由$[x,\hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$及(3.6.6)式得

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta\hat{p}_x)^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4} \tag{3.6.7}$$

(3.6.7)式表明，$\langle(\Delta x)^2\rangle$和$\langle(\Delta\hat{p}_x)^2\rangle$不能同时为零，而且坐标$x$的方均偏差越小，动量$p_x$的方均偏差越大，反之亦然。

同理，取$\hat{A} = \hat{E} = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t},\hat{B} = t$，由$[\hat{E},t] = [\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t},t] = \mathrm{i}\hbar$及(3.6.6)式得

$$\langle(\Delta t)^2\rangle\langle(\Delta \hat{E})^2\rangle \geqslant \frac{\hbar^2}{4} \tag{3.6.8}$$

(3.6.7) 和(3.6.8) 式称为不确定性原理。通常，(3.6.6)，(3.6.7) 及(3.6.8) 式也常常简记为

$$\Delta A \cdot \Delta B \geqslant \frac{1}{2}\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle \tag{3.6.9}$$

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar/2 \tag{3.6.10}$$

$$\Delta t \cdot \Delta E \geqslant \hbar/2 \tag{3.6.11}$$

式中 $\Delta A,\Delta B,\Delta x,\Delta p_x,\Delta t,\Delta E$ 均表示这些量的方均根值。

现在对不确定性原理作一些分析和讨论：

(1) 不确定性原理是微观粒子运动的基本规律。严格说来，它不是一个独立的原理，而是波粒二象性和波函数统计解释导致的必然结果。特别要强调指出，在(3.6.6) 式的证明过程中，根本不涉及测量。只要有波函数统计解释和力学量的平均值公式，就可以严格导出不确定性原理。过去，常常容易产生一种误解，似乎粒子本身具有确定的坐标和动量，只不过我们不能同时准确测量它们罢了。特别由于过去将 Uncertainty Principle 译成“测不准关系”，更易引起这种误解。实际情况是，由于波粒二象性及波函数统计解释，粒子在客观上不能同时具有确定的坐标和相应的确定的动量。正因为客观上不同时具有确定的坐标和动量，当然也不可能同时准确地测量它们。

(2) 就本质而言，不确定性原理无非是 §3.5 中两个力学量同时具有确定值的定理的一个推论。因为$\hat{x},\hat{p}_x$两个算符不对易，它们没有共同的本征函数系。不仅如此，事实上，它们没有共同的本征态。因此不可能同时准确测量$\hat{x}$和$\hat{p}_x$。以一维情况为例。具有确定动量 $p=p_0$ 的波函数是平面波 $\psi_{p_0}(x)\sim e^{ip_0x/\hbar}$，而它在空间各点的几率密度，$|\psi_{p_0}(x)|^2=1$，是个与空间位置无关的常数，因此粒子的位置完全不确定，有 $\Delta p=0,\Delta x\rightarrow\infty$。同样，具有确定坐标

$x = x_0$ 的波函数是 $\delta(x - x_0)$，在动量空间相应的波函数是

$$C_{x0}(p) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x - x_0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}px/\hbar}\mathrm{d}x$$
$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}p_0x_0/\hbar}$$

几率是 $|C_{x_0}(p)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} = \text{const}$，因此粒子的动量完全不确定，有 $\Delta x = 0, \Delta p \to \infty$。这正是不确定性原理。算符 E 和 t 也是如此。

问题 1 试就高斯波包的情况 $\psi(x) = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}$，证明确实满足不确定性原理。

(3) 在历史上，不确定性原理是从一些理想实验提出来的。图 3.6.1 是一个理想实验的示意图。AB 是一个有狭缝的屏，屏的宽度为 d，CD 是荧光屏。粒子以动量 p 从缝的左边沿 y 方向运动。粒子在穿过狭缝时的 x 坐标的不确定度是

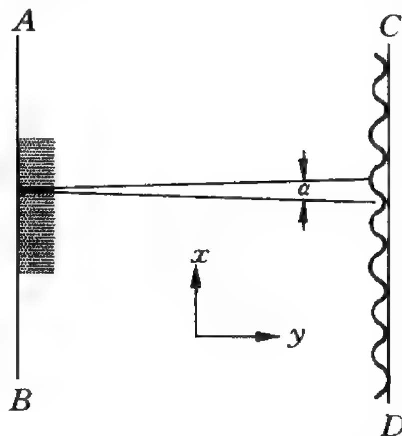


图 3.6.1 狭缝衍射图

$$\Delta x = d \tag{3.6.12}$$

由于波粒二象性，在屏 CD 中将出现衍射图样。利用粒子在屏 CD 中的衍射图样，可以求出 p_x 的不确定度。设由狭缝中心到第一个衍射极小的射线与 y 轴的夹角为 α，粒子的德布罗意波长为 λ，由衍射公式，有

$$d\sin\alpha = \frac{\lambda}{2} \tag{3.6.13}$$

德布罗意波主要集中在 $-\alpha \sim +\alpha$ 之间的范围内。在这范围内 Δp_x 为

$$\Delta p_x = p\sin\alpha = \frac{p\lambda}{2d} \tag{3.6.14}$$

由 $p = \frac{h}{\lambda}$，得

$$\Delta p_x = \frac{h}{2d} \tag{3.6.15}$$

由(3.6.12)及(3.6.15)式得

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{h}{2} \tag{3.6.16}$$

若把次级衍射也考虑进去，则显然 Δp_x 比(3.6.14)式的结果要大，即有 $\Delta p_x \geqslant \frac{p\lambda}{2d}$，及

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \frac{h}{2} \tag{3.6.17}$$

狭缝越小，Δx 越小，由(3.6.17)式得出 Δp_x 越大，这正是不确定原理给出的结论。

(4) 量子力学中零点能的出现可以用不确定性原理来说明。以一维谐振子为例。它的平均能量是

$$\langle E \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle \tag{3.6.18}$$

坐标的平均值和动量的平均值分别是

$$\langle x \rangle = N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha^2 x^2} H_n^2(\alpha x) x \mathrm{d}x = 0 \tag{3.6.19}$$

(3.6.19)式由 $\mathrm{e}^{-\alpha^2 x^2} H_n^2(\alpha x)$ 是 x 的偶函数，积分的宗量是 x 的奇函数而得出。同样

$$\langle p \rangle = -\mathrm{i}\hbar N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x)\right] \mathrm{d}x = 0 \tag{3.6.20}$$

最后一步是注意到 $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\mathrm{e}^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\mathrm{d}x)\right)$ 是 x 的奇函数而得出。事实上，(3.6.19)及(3.6.20)式的结果在物理上是容易理解的，因为

在坐标空间一维谐振子波函数对原点 $x=0$ 对称，所以 $\langle x\rangle=0$，而谐振子的哈密顿量是 x 和 p 的二次齐次函数，除 x^2 及 p^2 项前面的系数外，将 x 和 p 互换，哈密顿量作为 x 和 p 的二次齐次函数的形式不变，可见在动量空间一维谐振子的波函数必然也对原点 $p=0$ 对称，所以 $\langle p\rangle=0$。由

$$\langle(\Delta x)^2\rangle=\langle x^2\rangle-\langle x\rangle^2,\langle(\Delta p)^2\rangle=\langle p^2\rangle-\langle p\rangle^2 \tag{3.6.21}$$

及(3.6.18)式得

$$\langle E\rangle=\frac{\langle(\Delta p)^2\rangle}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2\langle(\Delta x)^2\rangle \tag{3.6.22}$$

按不确定性原理，$\langle(\Delta p)^2\rangle$ 和 $\langle(\Delta x)^2\rangle$ 不同时为零，因而 $\langle E\rangle$ 的最小值必不为零，这就出现零点能。为求 $\langle E\rangle$ 的最小值，在(3.6.7)式中取等号得

$$\langle(\Delta p)^2\rangle=\frac{\hbar^2}{4\langle(\Delta x)^2\rangle} \tag{3.6.23}$$

代入(3.6.22)式

$$\langle E\rangle=\frac{\hbar^2}{8m}\frac{1}{\langle(\Delta x)^2\rangle}+\frac{1}{2}m\omega^2\langle(\Delta x)^2\rangle \tag{3.6.24}$$

将 $\langle E\rangle$ 对 $\langle(\Delta x)^2\rangle$ 变分，取极小值得

$$\left.\frac{\delta\langle E\rangle}{\delta\langle(\Delta x)^2\rangle}\right|_{\min}=\frac{\hbar^2}{8m}\left(\frac{-1}{\langle(\Delta x)^2\rangle^2}\right)_{\min}+\frac{1}{2}m\omega^2=0 \tag{3.6.25}$$

$$\langle(\Delta x)^2\rangle_{\min}=\frac{\hbar}{2m\omega} \tag{3.6.26}$$

将(3.6.26)式代入(3.6.24)式后得

$$\langle E\rangle_{\min}=\frac{\hbar^2}{8m}\cdot\frac{2m\omega}{\hbar}+\frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega}=\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{3.6.27}$$

这正是谐振子的零点能。

(5) 将不确定性原理用于角动量算符，由$[\hat{L}_x,\hat{L}_y]=\mathrm{i}\hbar\hat{L}_z$及(3.6.6)式得

$$\langle(\Delta L_x)^2\rangle\cdot\langle(\Delta L_y)^2\rangle\geqslant\frac{\hbar^2}{4}\langle L_z^2\rangle \tag{3.6.28}$$

若所处的状态为$\hat{L}_z$的本征态$Y_{lm}(\theta,\varphi)$，则$\langle\hat{L}_z^2\rangle=m^2\hbar^2$，在$Y_{lm}$态中$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$两算符的不确定性原理为

$$\langle(\Delta L_x)^2\rangle\langle(\Delta L_y)^2\rangle\geqslant\frac{m^2\hbar^4}{4} \tag{3.6.29}$$

(6) 从量子力学诞生之日起，测量问题一直是国内外物理学家和哲学家争论的焦点。测量仪器和客体的关系，观测者的作用，是否存在着粒子和测量仪器之间不可控制的相互作用，甚至有人由此出发引伸为主体和客体不可区分，从而否定物质的客观存在等等。关于这些问题，有兴趣的读者可参阅各种专著。

几乎在与海森堡提出不确定性原理的同时，玻尔提出了互补原理(亦译为并协原理)。他认为，既然微观客体既有波动性，又有粒子性，而波动性和粒子性又不会在同一个测量中出现，因此波和粒子这两种经典概念在描述微观现象时是互斥的；它们不会在同一实验中同时存在，互相冲突。但另一方面，在解释微观世界时，这两个概念又是互补的，并协的，缺一不可。他所开创的哥本哈根学派还提出：测量仪器分为两类。一类用来确定粒子运动的时空属性，另一类用来确定能量和动量属性，这两类仪器不能同时使用，是互斥的，但又是互补的，因为只有将这两类仪器的结果和这两类描述结合起来，才能给出完全的描述。总而言之，在微观世界里，一些经典概念的应用不可避免地将排除另一些经典概念的应用，而这另一些经典概念在另一些条件下又是描述现象所不可缺少的；必须而且只须将所有这些既互斥，又互补的概念汇集在一起，才能而且一定能形成现象的详尽无遗的描述。玻尔甚至把互补原理作

为解释量子力学的出发点。

本书不拟深入探讨互补原理的功过以及哥本哈根学派的对与错。但在最后一章中我们会对测量问题中争论最多的爱因斯坦 - 潘道夫斯基- 罗逊佯谬作进一步的介绍。

§3.7 力学量随时间的变化

在第二章波动力学中,体系状态随时间的变化由薛定谔方程描述。在本章中,我们又看到在量子力学中力学量用算符表示。力学量随时间的变化可以归结为算符随时间的变化。由于在任何一个态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中测量力学量$\hat{F}$,除 ψ 是$\hat{F}$ 的本征态外,一般只有平均值。因此我们将先讨论平均值随时间的变化,并由此给出算符随时间的变化规律。

$\hat{F}$ 在任一态 ψ 中的平均值为

$$\langle\hat{F}\rangle=\int\psi^*(\boldsymbol{r},t)\,\hat{F}\,\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.7.1}$$

当体系所处的状态随时间变化时,$\langle\hat{F}\rangle$ 将随时间变化。将(3.7.1)式对时间微商得

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{F}\rangle}{\mathrm{d}t}=\int\psi^*\,\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\int\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\,\hat{F}\,\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\int\psi^*\,\hat{F}\,\frac{\partial\psi}{\partial t}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.7.2}$$

由于

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\hat{H}\,\psi;\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(\hat{H}\,\psi)^* \tag{3.7.3}$$

故有

$$\frac{\mathrm{d}\langle\hat{F}\rangle}{\mathrm{d}t}=\int\psi^*\,\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}-\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int(\hat{H}\,\psi)^*\,\hat{F}\,\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}+\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int\psi^*\,\hat{F}\,\hat{H}\,\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \int \psi * \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{F}\hat{H} - \hat{H}\hat{F}] \right\} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \left\langle \left\{ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{F},\hat{H}] \right\} \right\rangle \tag{3.7.4}$$

注意到$\langle \hat{F} \rangle$与坐标$\boldsymbol{r}$无关，引入算符$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t}$，令

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} \right\rangle \equiv \frac{\mathrm{d}\langle \hat{F} \rangle}{\mathrm{d}t} = \int \psi^* \frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{3.7.5}$$

比较(3.7.4)式和(3.7.5)式，由于ψ是任意波函数，得

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{F},\hat{H}] \tag{3.7.6}$$

(3.7.6)式是算符$\hat{F}$的运动方程。定义

$$\{\hat{F},\hat{H}\} \equiv \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{F},\hat{H}] \tag{3.7.7}$$

称为$\hat{F}$和$\hat{H}$的量子泊松括号，(3.7.6)式化为

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \{\hat{F},\hat{H}\} \tag{3.7.8}$$

若算符$\hat{F}$不显含时间，$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0$，(3.7.8)式又可改写成

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t} = \{\hat{F},\hat{H}\} \tag{3.7.9}$$

显然，泊松括号具有和对易子相同的运算性质。

问题 1 证明泊松括号具有下述性质：

(1) $\{\hat{A}\hat{B},\hat{C}\} = \{\hat{A},\hat{C}\}\hat{B} + \hat{A}\{\hat{B},\hat{C}\}$

(2) $\{\hat{A},\hat{B}\hat{C}\} = \{\hat{A},\hat{B}\}\hat{C} + \hat{B}\{\hat{A},\hat{C}\}$

(3) $\{\hat{A},\{\hat{B},\hat{C}\}\}+\{\hat{B},\{\hat{C},\hat{A}\}\}+\{\hat{C},\{\hat{A},\hat{B}\}\}=0$

问题2 证明若$\hat{A}=\hat{B}+\hat{C}$,则$\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\hat{B}}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}\hat{C}}{\mathrm{d}t}$;若$\hat{A}=\hat{B}\cdot\hat{C}$,则

$$\frac{\mathrm{d}\hat{A}}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}\hat{B}}{\mathrm{d}t}\hat{C}+\hat{B}\frac{\mathrm{d}\hat{C}}{\mathrm{d}t}$$

§3.8 运动积分,宇称算符

1. 运动积分和守恒量

若算符$\hat{F}$对时间的全微商为零

$$\frac{\mathrm{d}\hat{F}}{\mathrm{d}t}=0 \tag{3.8.1}$$

则称算符$\hat{F}$所表示的力学量为运动积分。由(3.7.5)式可得:运动积分在任一态中的平均值都不随时间而变化,是守恒量。由(3.7.6)式,若$\hat{F}$不显含t,$\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}=0$,且$\hat{F}$与$\hat{H}$的泊松括号为零,即$\hat{F}$与哈密顿算符对易,则$\hat{F}$必为守恒量,或称运动积分。

在量子力学中,守恒量很多。例如对自由粒子,其动量与哈密顿算符对易,因而动量守恒。在辏力场中运动的粒子,$\hat{L}^2,\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$均与$\hat{H}$对易,因而角动量守恒。对氢原子,能量算符不显含$t$,$\hat{H}$,$\hat{L}^2$,$\hat{L}_z$这些算符均相互对易,因此能量守恒,$\hat{L}^2$守恒,$\hat{L}_z$守恒。这些守恒量提供了三个好的量子数$n$,$l$和$m$。

体系的守恒量有下述性质:

(i) 守恒量在任何态下的平均值都不随时间改变而改变。

(ii) 在任何态ψ下测量守恒量$\hat{F}$,其几率分布均不随时间改变

而改变。一般地，态 ψ 可能不是$\hat{F}$ 的本征态。但由于$[\hat{H},\hat{F}]=0$，$\hat{H}$ 和$\hat{F}$ 必有共同的本征函数系$\{\psi_k\}$。将 ψ 按$\{\psi_k\}$ 展开

$$\psi(\boldsymbol{r},t)=\sum_k C_k(t)\psi_k(\boldsymbol{r}) \tag{3.8.2}$$

$$C_k(t)=\langle\psi_k(\boldsymbol{r})|\psi(\boldsymbol{r},t)\rangle \tag{3.8.3}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_k(t)=\left\langle\psi_k\left|\frac{\partial\psi}{\partial t}\right.\right\rangle=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle\psi_k|\hat{H}\psi\rangle \tag{3.8.4}$$

由于$\hat{H}$ 厄米，(3.8.4) 可写成

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C_k(t)&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle H\psi_k|\psi(t)\rangle=\frac{E_k}{\mathrm{i}\hbar}\langle\psi_k|\psi(t)\rangle\\&=\frac{E_k}{\mathrm{i}\hbar}C_k(t)\end{aligned} \tag{3.8.5}$$

(3.8.5) 是 $C_k(t)$ 的一阶微分方程式，它的解是

$$C_k(t)=C_k(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_kt/\hbar} \tag{3.8.6}$$

故有

$$|C_k(t)|^2=|C_k(0)|^2 \tag{3.8.7}$$

与时间无关。因此在任何一个态 ψ 中测量守恒量$\hat{F}$，测出各种可能值的几率分布 $|C_k|^2$ 与时间无关。

由此可见，若在 $t=0$ 时$\hat{F}$ 有确定值，则在以后任何时刻 $t=t$ 时 也有确定值。体系在 $t=0$ 时处在$\hat{F}$ 的某一本征态，则以后任何时刻均处在同一本征态。同样，若在 $t=0$ 时$\hat{F}$ 无确定值，$\psi(\boldsymbol{r},0)$ 并非$\hat{F}$ 的本征态，则在以后由薛定谔方程给出的态 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 中，测量$\hat{F}$ 也不会有确定值。但测量$\hat{F}$ 得出各种可能值的相应的几率分布不变。由于守恒量具有上述性质，描述守恒量的量子数称为好量子数。

(iii) 若体系有两个或两个以上的守恒量，而且这些守恒量彼此不对易，则一般说来，体系的能级简并。

以两个守恒量为例。设这两个守恒量为$\hat{F}$和$\hat{G}$，且$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$。由于$\hat{F}$是守恒量，$[\hat{F},\hat{H}]=0$，$\hat{F}$和$\hat{H}$有共同本征态ψ

$$\hat{H}\psi=E\psi,\hat{F}\psi=f\psi \tag{3.8.8}$$

由于$\hat{G}$守恒，$[\hat{G},\hat{H}]=0$，则

$$\hat{H}\hat{G}\psi=\hat{G}\hat{H}\psi=E\hat{G}\psi \tag{3.8.9}$$

(3.8.9) 式表明$\hat{G}\psi$也是$\hat{H}$的本征态，且本征值也是E。又因$[\hat{F},\hat{G}]\neq 0$，故一般地，除了极特殊的状态之外，有

$$\hat{F}\hat{G}\psi\neq\hat{G}\hat{F}\psi=f\hat{G}\psi \tag{3.8.10}$$

即$\hat{G}\psi$不是$\hat{F}$的本征态，即$\hat{G}\psi\neq \text{const}\cdot\psi$，$\hat{G}\psi$与$\psi$是两个不同的态。因此属于本征值$E$的$\hat{H}$的两个本征态$\hat{G}\psi$和$\psi$简并。

说明上述结果的一个最直接的例子是氢原子。对氢原子体系，$[\hat{L}_x,\hat{H}]=0$，$[\hat{L}_z,\hat{H}]=0$但$[\hat{L}_x,\hat{L}_z]\neq 0$，因此能级必有简并。

2. 维 里 定 理

利用平均值随时间变化的公式，可以导出一个对讨论薛定谔方程非常有用的定理 —— 维里定理。

设粒子在势场$V(\boldsymbol{r})$中运动，其哈密顿算符为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}) \tag{3.8.11}$$

讨论$\langle\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\rangle$随时间的变化。由平均值公式(3.7.4)得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\langle\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\rangle}{\mathrm{d}t}&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\langle[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},H]\rangle\\&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\{\left\langle\left[\hat{\boldsymbol{r}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},\frac{p^2}{2m}\right]\right\rangle+\langle[\boldsymbol{r}\cdot\hat{\boldsymbol{p}},V(\boldsymbol{r})]\rangle\right\}\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\left\langle \frac{p^2}{m} i\hbar \right\rangle - \frac{\mathrm{i}\hbar}{\mathrm{i}\hbar}\langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V(\boldsymbol{r})\rangle$$

$$= \left\langle \frac{p^2}{m} \right\rangle - \langle r\cdot\nabla V(\boldsymbol{r})\rangle \tag{3.8.12}$$

在推导(3.8.12)式中我们曾利用对易关系

$$[\boldsymbol{r}, \hat{F}(\boldsymbol{p})] = \mathrm{i}\hbar\hat{F}'(\boldsymbol{p}) \tag{3.8.13}$$

$$[\hat{\boldsymbol{p}}, \hat{G}(\boldsymbol{r})] = -\mathrm{i}\hbar\hat{G}'(\boldsymbol{r}) \tag{3.8.14}$$

(3.8.13)及(3.8.14)两式中，一撇表示对宗量的微商。

对于定态，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{p}\rangle = 0$，故有

$$\frac{p^2}{m} = \langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle \tag{3.8.15}$$

或

$$2\langle\hat{T}\rangle = \langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle \tag{3.8.16}$$

式中$\hat{T}$是动能算符。(3.8.16)式称为维里定理。

若$V(x,y,z)$是x,y,z的n次齐次函数，由(3.8.16)式得

$$2\langle T\rangle = n\langle V\rangle \tag{3.8.17}$$

将(3.8.17)式用于谐振子势，由于谐振子势是关于$\boldsymbol{r}$的二次齐次函数，得$\langle T\rangle = \langle V\rangle$。将(3.8.17)式用于库仑势，$V(r) = e^2/r$，$n=-1$，得$\langle V\rangle = -2\langle T\rangle$。

例1 一质量为m的粒子，在对数势$V(r) = C\ln(r/r_0)$中运动，r_0是常数，证明：

(i) 所有能量本征态都有相同的方均速度，

(ii) 任何两个能级之间的能量间隔与质量m无关。

解：(i) 由$\langle v^2\rangle = \langle p^2/m^2\rangle = \frac{1}{m^2}\langle p^2\rangle$

及定态的维里定理(3.8.16)式，有

$$\langle v^2\rangle = \frac{1}{m^2}\langle p^2\rangle = \frac{1}{m}2\langle T\rangle = \frac{1}{m}\langle \boldsymbol{r}\cdot\nabla V\rangle$$

$$= \frac{1}{m}\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\left(r\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}C\ln r/r_0\right)\psi^*\psi$$

$$= \frac{C}{m}\int\psi^*\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{C}{m} \tag{3.8.18}$$

(3.8.18) 式对任何本征态均成立。

(ii) 由 $E_n = \int\psi_n^*\hat{H}\psi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}$，得

$$\frac{\partial E_n}{\partial m} = \frac{\partial}{\partial m}\int\psi_n^*\hat{H}\psi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \left\langle\frac{\partial\hat{H}}{\partial m}\right\rangle$$

$$= -\left\langle\frac{p^2}{2m^2}\right\rangle = -\frac{C}{2m} \tag{3.8.19}$$

(3.8.19) 式右端与 n 无关，因而有

$$\frac{\partial(E_n - E_{n-1})}{\partial m} = 0$$

任何两能级间隔 $E_n - E_{n-1}$ 都与 m 无关。　　证毕

例 2　求在 $\hat{H}$ 的本征态中对易子 $[\hat{H},\hat{A}]$ 的平均值。

解　令 $|\psi\rangle$ 为厄米算符 $\hat{H}$ 的正交归一本征态，相应的本征值为 E，即

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

而

$$\langle\psi|[\hat{H},\hat{A}]|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}|\psi\rangle$$

$$= E\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle - E\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$$

$$= 0 \tag{3.8.20}$$

在 $\hat{H}$ 的本征态中 $[\hat{H},\hat{A}]$ 的平均值为零。

3. 宇 称 算 符

在量子力学中，能量，动量，角动量等物理量都能在经典力学中找到它们的对应量，而且和经典力学相同，这些量的守恒对应于某种时空 连续变换下的对称性或不变性。事实上，在经典力学中，也有与(3.7.6) 式相似的公式。对正则变量 $\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}$ 和时间 t 的函数 $F = F(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p},t)$，在经典力学中有

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial F}{\partial t} + [F,H]_C \tag{3.8.21}$$

其中$[F,H]_C = \sum_i \left[\frac{\partial F}{\partial x_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial x_i}\right]$是经典的泊松括号。量子力学和经典力学的不同仅在于将 F 看成算符，将经典的泊松括号 改成量子的泊松括号。因此与经典力学相似，在量子力学中，若体系的哈密顿量或拉格朗日量具有时间平移不变性，则体系的能量守恒；若哈密顿量或拉格朗日量具有空间平移不变性，则体系的动量守恒；若哈密顿量或拉格朗日量具有空间旋转不变性，则体系的角动量守恒。

除上述这种与经典力学对应的守恒定律外，在量子力学中，还有 一些在经典力学中找不到对应关系的对称性。这主要是一些分立对称性。例如时间反演$t \to -t$变换，空间反演$\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$变换，电荷共轭变换，即正、反粒子互换的变换下哈密顿量的不变性。

以空间反演为例。引入算符$\hat{P}$，令

$$\hat{P}\,\psi(\boldsymbol{r}) = \psi(-\boldsymbol{r}) \tag{3.8.22}$$

或记作$\hat{P}\,\psi(x,y,z) = \psi(-x,-y,-z)$，$\hat{P}$ 称为宇称算符。宇称算符具有下述性质：

(i) 宇称算符是将坐标通过原点反射，即用 $-\boldsymbol{r}$ 代替 $\boldsymbol{r}$ 的算符。在直角坐标中，相当于以 $-x$ 代替 x，$-y$ 代替 y，$-z$ 代替 z，在球坐标中，相当于以$\pi-\theta$代替 θ，$\varphi+\pi$ 代替 φ并保持 $|\boldsymbol{r}|$ 不变。它不同于镜式反演，镜式反演只将 x 变作 $-x$，而不改变 y 和 z。只

在一维情况下，空间反演才等同于镜式反演。

因此，在坐标表象的基底 $|\boldsymbol{r}\rangle$ 中，由于$\hat{P}\,|\boldsymbol{r}\rangle = |-\boldsymbol{r}\rangle$，有

$$\langle \boldsymbol{r}|\,\hat{P}\,|\boldsymbol{r}'\rangle = \langle \boldsymbol{r}|-\boldsymbol{r}'\rangle = \delta(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}') \tag{3.8.23}$$

对于坐标表象的任何态矢量 $|\psi\rangle$，由

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}\psi(\boldsymbol{r})\,|\boldsymbol{r}\rangle \tag{3.8.24}$$

作变换 $\boldsymbol{r}' = -\boldsymbol{r}$，(3.8.24) 式可写成

$$|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi(-\boldsymbol{r}')\,|-\boldsymbol{r}'\rangle$$

而按宇称算符定义，$\hat{P}\,|\psi\rangle = \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}'\psi(-\boldsymbol{r}')\,|\boldsymbol{r}'\rangle$，故有

$$\langle \boldsymbol{r}|\,\hat{P}\,|\psi\rangle = \psi(-\boldsymbol{r}) \tag{3.8.22$'$}$$

(3.8.22)′ 式其实就是(3.8.22) 式。写法的不同之处只在于：$|\psi\rangle$ 是任意态矢量，未引入表象。$\psi(\boldsymbol{r})$ 是 $|\psi\rangle$ 在坐标表象中的表示，即波函数。

(ii) 宇称算符是厄米算符。

显然，$\hat{P}^2$ 是单位算符，因为

$$\hat{P}^2\psi(\boldsymbol{r}) = \hat{P}\,\psi(-\boldsymbol{r}) = \psi(\boldsymbol{r}) \tag{3.8.25}$$

$$\hat{P}^2 = 1 \tag{3.8.26}$$

或写成

$$\hat{P} = \hat{P}^{-1} \tag{3.8.27}$$

另一方面，(3.8.22)′ 式可改写为

$$\langle \boldsymbol{r}|\,\hat{P}\,|\psi\rangle = \langle -\boldsymbol{r}|\psi\rangle \tag{3.8.28}$$

由于(3.8.28) 式对任意态矢量 $|\psi\rangle$ 都成立，有

$$\langle \boldsymbol{r} | \hat{P} = \langle -\boldsymbol{r} | \tag{3.8.29}$$

而对宇称算符的定义式$\hat{P} \, |\boldsymbol{r}\rangle = |-\boldsymbol{r}\rangle$取厄米共轭后，又有

$$\langle \boldsymbol{r} | \hat{P}^{+} = \langle -\boldsymbol{r} | \tag{3.8.30}$$

比较(3.8.29)及(3.8.30)式后，得

$$\hat{P} = \hat{P}^{+} \tag{3.8.31}$$

因此$\hat{P}$是厄米算符。而且由(3.8.27)及(3.8.31)式又得

$$\hat{P}^{-1} = \hat{P}^{+} \tag{3.8.32}$$

满足(3.8.32)的算符称为**幺正算符**，厄米算符也是幺正算符。

(iii) 宇称算符的本征值是 ±1。

由$\hat{P}^2 = 1$及宇称算符是厄米算符，其本征值为实数，得出$\hat{P}$的本征值为 ±1，即有

$$\hat{P}\,\psi_1 = \psi_1 \tag{3.8.33}$$

$$\hat{P}\,\psi_2 = -\psi_2 \tag{3.8.34}$$

波函数ψ_1经$\hat{P}$作用后保持不变，我们称这种波函数具有偶宇称。波函数ψ_2经$\hat{P}$作用后变号，则称这种波函数具有奇宇称。无论是奇宇称波函数还是偶宇称波函数，都称为具有确定宇称的波函数。

(iv) 若体系的哈密顿算符$\hat{H}$在空间反演下不变，即

$$\hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) = \hat{H}(-\boldsymbol{r},-\boldsymbol{p}) \tag{3.8.35}$$

则由

$$\begin{aligned}\hat{P}\,\hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})\psi(\boldsymbol{r},t) &= \hat{H}(-\boldsymbol{r},-\boldsymbol{p})\,\hat{P}\,\psi(\boldsymbol{r},t) \\ &= \hat{H}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p})\,\hat{P}\,\psi(\boldsymbol{r},t)\end{aligned} \tag{3.8.36}$$

可得宇称算符$\hat{P}$与$\hat{H}$对易：

$$[\hat{P},\hat{H}] = 0 \tag{3.8.37}$$

$\hat{H}$具有空间反演不变性，宇称守恒。$\hat{P}$和$\hat{H}$有共同本征态。例如一维谐振子，$\hat{H}$具有空间反演不变性，它的能量本征函数也是宇称算符的本征函数，满足

$$\hat{P}\,\psi_n(x) = \psi_n(-x) = (-1)^n\psi_n(x) \tag{3.8.38}$$

宇称的奇偶性由 n 的奇偶性决定。

问题 1　一维无限势阱和一维方势阱的本征函数是否一定具有确定的宇称?什么情况下才具有确定的宇称?

应该指出，即使宇称守恒，$[\hat{P},\hat{H}] = 0$，也并不意味着能量本征函数一定有确定的宇称。只在无简并的情况下，由

$$\hat{H}\,\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\,\hat{P}\,\psi = \hat{P}\,\hat{H}\,\psi = E\,\hat{P}\,\psi$$

才可以断言，$\hat{P}\,\psi$与ψ都是$\hat{H}$对应于本征值为E的同一个态，两者只能差一个常数：

$$\hat{P}\,\psi = \lambda\psi$$

我们才能肯定能量本征函数具有确定宇称。在有简并情况下，$\hat{H}$的本征函数不一定具有确定的宇称。例如一维自由粒子，$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^{\,2}}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$，具有空间反演不变性$\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$，宇称守恒。$\hat{H}$的本征态$e^{\frac{ip_x x}{\hbar}}$及$e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}$对应的本征值都是$\frac{p_x^2}{2m}$，除$p_x = 0$外，它们是二度简并的波函数，都不具有确定的宇称。事实上，这个结果是

显然的，注意到这时体系除宇称算符$\hat{P}$与$\hat{H}$对易外，动量算符$\hat{p}_x$也与$\hat{H}$对易：

$$[\hat{P},\hat{H}]=0,[\hat{p}_x,\hat{H}]=0$$

但 $[\hat{P},p_x]\neq 0$，p_x的本征态$e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}$及$e^{-i\frac{p_x x}{\hbar}}$并非宇称算符$\hat{P}$的本征态，它们无确定宇称。

因此宇称守恒只说明，若在$t=0$时，体系的初态具有确定的宇称，则在以后任何时刻t，体系的状态都具有与初态相同的宇称。但这并不意味着，空间反演不变的体系一定具有确定的宇称，因为可能有简并。宇称守恒只保证初态的宇称性质不随时间而改变。

(v) 任何状态均可分解为奇宇称态和偶宇称态之和。

定义算符

$$\hat{P}_{\pm}=\frac{1}{2}(1\pm\hat{P}) \tag{3.8.39}$$

这些算符具有下述性质：

$$\hat{P}_{+}^{2}=P_{+},\ \hat{P}_{-}^{2}=P_{-} \tag{3.8.40}$$

$$\hat{P}_{+}\hat{P}_{-}=0,\ \hat{P}_{-}\hat{P}_{+}=0 \tag{3.8.41}$$

$$\hat{P}_{+}+\hat{P}_{-}=1 \tag{3.8.42}$$

$$\hat{P}\hat{P}_{+}=\frac{1}{2}\hat{P}(1+\hat{P})=\frac{1}{2}(\hat{P}+1)=\hat{P}_{+} \tag{3.8.43}$$

$$\hat{P}\hat{P}_{-}=\frac{1}{2}\hat{P}(1-\hat{P})=\frac{1}{2}(\hat{P}-1)=-\hat{P}_{-} \tag{3.8.44}$$

对于任意状态ψ，定义

$$\psi_{\pm}=\hat{P}_{\pm}\psi=\frac{1}{2}(1\pm\hat{P})\psi \tag{3.8.45}$$

则

$$\hat{P}\,\psi_{\pm}=\hat{P}\,\hat{P}_{\pm}\,\psi=\pm\,P_{\pm}\,\psi=\pm\,\psi_{\pm} \qquad (3.8.46)$$

即 ψ_{+},ψ_{-} 分别是具有偶宇称和奇宇称的状态，且 $\psi=\psi_{+}+\psi_{-}$，任何状态 ψ 均可分解为奇宇称态 ψ_{-} 和偶宇称态 ψ_{+} 之和。

(vi) 任何算符都可分解为奇宇称算符和偶宇称算符之和。

若算符$\hat{A}_{+}$ 与宇称算符对易，满足

$$[\hat{P},\hat{A}_{+}]_{-}\equiv\hat{P}\,\hat{A}_{+}-\hat{A}_{+}\,\hat{P}=0 \qquad (3.8.47)$$

则$\hat{A}_{+}$ 称为偶宇称算符。由于$\hat{P}=\hat{P}^{-1}$,(3.8.47) 式亦可写成

$$A_{+}=PA_{+}\,P \qquad (3.8.48)$$

在空间反演 $\boldsymbol{r}\rightarrow-\boldsymbol{r}$ 下，动量 $\boldsymbol{p}\rightarrow-\boldsymbol{p}$，所以角动量算符 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 是偶宇称算符。动能$\hat{T}=\hat{p}^{2}/2m$ 也是偶宇称算符。

若算符$\hat{A}_{-}$ 与宇称算符反对易，满足

$$[\hat{P},\hat{A}_{-}]_{+}\equiv\hat{P}\,\hat{A}_{-}+A_{-}\,\hat{P}=0 \qquad (3.8.49)$$

则$\hat{A}_{-}$ 称为奇宇称算符。(3.8.49) 式亦可写成

$$\hat{P}\,\hat{A}_{-}\,\hat{P}=-\hat{A}_{-} \qquad (3.8.50)$$

动量算符是奇宇称算符。

任意算符$\hat{B}$，虽则不一定具有确定的宇称，但总可写成$\hat{B}_{+}$,$\hat{B}_{-}$ 两部分之和，其中

$$\hat{B}=\hat{B}_{+}+\hat{B}_{-} \qquad (3.8.51)$$

$$\hat{B}_{\pm}=\frac{1}{2}(\hat{B}\pm\hat{P}\,\hat{B}\,\hat{P}) \qquad (3.8.52)$$

由于$\hat{P}\,\hat{B}_{\pm}\,\hat{P}=\pm\,\hat{B}_{\pm}$，因此$\hat{B}_{+}$,$\hat{B}_{-}$ 分别为偶宇称算符和奇宇称

算符。

(vii) 选择定则。

记 $|p'\rangle$ 和 $|p''\rangle$ 分别为宇称为 p' 及 p'' 的态，由

$$\langle p' | \hat{A}_+ | p''\rangle = \langle p' | P \hat{A}_+ P | p''\rangle = p' p'' \langle p' | \hat{A}_+ | p''\rangle \tag{3.8.53}$$

再注意 p', p'' 只能取 ± 1 的值，(3.8.53) 式可写成

$$\langle p' | \hat{A}_+ | p''\rangle = \delta_{p'p''} \langle P' | \hat{A}_+ | p''\rangle \tag{3.8.54}$$

当且仅当 $p' = p''$ 时，矩阵元 $\langle p' | \hat{A}_+ | p''\rangle$ 才不为零。于是得出选择定则：偶宇称算符的矩阵元只在初态和末态具有相同宇称时才不为零。偶宇称算符跃迁前后的态不能具有相反的宇称。

同理，对于奇宇称算符 $\hat{A}_-$，由

$$\langle p' | \hat{A}_- | p''\rangle = -\langle p' | \hat{P} A_- \hat{P} | p''\rangle = \delta_{p'-p''} \langle p' | \hat{A}_- | p''\rangle \tag{3.8.55}$$

可得，当且仅当 $p' = -p''$ 时，矩阵元 $\langle p' | \hat{A}_- | p''\rangle$ 才不为零。于是得出另一条选择定则：奇宇称算符的矩阵元只在初态和末态具有相反的宇称时才不为零。奇宇称算符只能在具有相反宇称的态之间跃迁。

* § 3.9 对称性和守恒律

在物理学中，对称性有特别重要的作用。特别在理论物理学中，一般地，只要给出体系的拉格朗日量或者哈密顿量，就能由最小作用量原理，通过变分求极值的方法给出运动方程。然后在给定的边界条件、初始条件下求解，找出可和实验对比的可观测量。通过实验检验理论的正确性。而要给出体系的拉格朗日量或者哈密顿量，就要靠对称性。只有知道体系满足的对称性后，才能按照这

种对称性的要求写出体系的拉格朗日量或者哈密顿量。

所谓对称性，是指的体系的拉格朗日量或者哈密顿量在某种变换下的不变性。这些变换，一般可分为连续变换、分立变换和对于内禀参量的变换。每一种变换下的不变性，都对应一种守恒律，意味着存在某种不可观测量。例如，时间平移不变性，对应能量守恒，意味着时间的原点不可观测；空间平移不变性，对应动量守恒，意味着空间的绝对位置不可观测；空间旋转不变性，对应角动量守恒，意味着空间的绝对方向不可观测，等等。

分立变换下的不变性的最典型的代表是空间反演不变性，对应宇称守恒。我们在上一节中已经对宇称守恒作过详细的讨论。现在讨论连续变换下的不变性。有限的变换可以通过一系列无穷小的变换实现。因而只需讨论无穷小的连续变换。

设体系的哈密顿量或薛定谔方程在变换 T 下具有不变性。在变换 T 下，波函数 ψ 变为 ψ'

$$\psi \to \psi' = \hat{T}\psi;\ \psi \to \hat{T}^{-1}\psi' \tag{3.9.1}$$

由于体系对于变换 T 不变，因此 ψ 和 ψ' 满足同样的薛定谔方程：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi;\ \mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} = \hat{H}\psi' \tag{3.9.2}$$

于是有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{T}\psi = \hat{H}\hat{T}\psi \tag{3.9.3}$$

以 T^{-1} 从左边作用于方程(3.9.3)的两端

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{T}^{-1}\hat{H}\hat{T}\psi \tag{3.9.4}$$

比较(3.9.2)和(3.9.4)式得

$$\hat{T}^{-1}\hat{H}\hat{T} = \hat{H} \tag{3.9.5}$$

即

$$\hat{H}\hat{T}=\hat{T}\hat{H},\ [\hat{T},\hat{H}]=0 \tag{3.9.6}$$

这说明,算符 T 与 H 对易。另外,由几率守恒又可证明,变换 T 满足

$$\hat{T}\hat{T}^{+}=\hat{T}^{+}\hat{T}=1,\ \hat{T}^{+}=\hat{T}^{-1} \tag{3.9.7}$$

对于连续变换,总可选择一个连续参数 α,使

$$\hat{T}(\alpha)\xrightarrow[\alpha\to 0]{} I \tag{3.9.8}$$

I 是单位矩阵,对应于恒等变换。对无穷小变换,准确到 $\delta\alpha$ 的一阶小量,有

$$\hat{T}(\delta\alpha)=1+\mathrm{i}\hat{\Theta}\delta\alpha \tag{3.9.9}$$

由(3.9.7)和(3.9.9)式,得

$$\begin{aligned}\hat{T}^{+}\hat{T}&=(1-\mathrm{i}\hat{\Theta}^{+}\delta\alpha)(1+\mathrm{i}\hat{\Theta}\delta\alpha)\\&\approx 1-\mathrm{i}(\hat{\Theta}^{+}-\hat{\Theta})\delta\alpha=1\end{aligned} \tag{3.9.10}$$

因此

$$\hat{\Theta}^{+}=\hat{\Theta} \tag{3.9.11}$$

$\hat{\Theta}$ 是个厄米算符。可以把它定义为与变换 T 相联系的力学量,而且由(3.9.6)式,可得

$$[\hat{\Theta},\ \hat{H}]=0 \tag{3.9.12}$$

力学量 Θ 守恒。

设在变换 $\hat{T}(\delta\alpha)$ 下,力学量 $\hat{A}$ 变换为 $\hat{A}+\delta\hat{A}$。在下一章中我们将证明,在变换 $\hat{T}$ 下,$\hat{A}$ 变为

$$\hat{A}'=\hat{A}+\delta\hat{A}=\hat{T}^{+}A\hat{T}$$

$$= (1 - \mathrm{i}\hat{\Theta}\delta\alpha)\hat{A}(1 + \mathrm{i}\hat{\Theta}\delta\alpha)$$

$$\approx A - \mathrm{i}\delta\alpha[\hat{\Theta}\hat{A} - \hat{A}\hat{\Theta}] = A - \mathrm{i}\delta\alpha[\hat{\Theta}, \hat{A}] \quad (3.9.13)$$

即

$$\delta A = -\mathrm{i}\delta\alpha[\hat{\Theta}, \hat{A}] \quad (3.9.14)$$

$$[\hat{\Theta}, \hat{A}] = \mathrm{i}\frac{\delta A}{\delta\alpha} \quad (3.9.15)$$

对于一个给定的变换 $T(\delta\alpha)$，$\frac{\delta A}{\delta\alpha}$ 是已知的，可由(3.9.15)式定出 Θ。

考虑一个粒子沿 x 轴作平移。记沿 x 轴平移一个距离 a 的平移变换为 $T_x(a)$，除 x 外所有其他的变量都保持不变。对于 $x \to x - a$ 的无穷小变换，$a = -\delta x = -\delta\alpha$，(3.9.15)式变为

$$[\Theta_x, x] = -\mathrm{i}\frac{\delta x}{\delta\alpha} = -\mathrm{i} \quad (3.9.16)$$

$$[\Theta_x, y] = [\Theta_x, z] = [\Theta_x, p_x] = [\Theta_x, p_y] = [\Theta_x, p_z] = 0 \quad (3.9.17)$$

由此推出，准确到一个任意常数，可取

$$\Theta_x = \frac{p_x}{\hbar} \quad (3.9.18)$$

于是无穷小平移变换 $\hat{T}_x(\delta\alpha)$ 是

$$\hat{T}_x(\delta\alpha) = 1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}p_x\delta\alpha \quad (3.9.19)$$

有限平移变换 $T_x(a)$ 可选择为

$$T_x(a) = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}p_x a}{\hbar}\right) \quad (3.9.20)$$

显然 $T_x(a)$ 满足

$$T_x(a)T_x(b) = T_x(b)T_x(a) = T_x(a+b) \quad (3.9.21)$$

容易将上述结果推广到任意方向的平移变换。这时有

$$T(\boldsymbol{\alpha}) = \exp(-\mathrm{i}\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{\alpha}/\hbar) \quad (3.9.22)$$

$$T(\boldsymbol{a})T(\boldsymbol{b}) = T(\boldsymbol{b})T(\boldsymbol{a}) = T(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}) \quad (3.9.23)$$

同样的方法可以用于讨论时间平移不变性和空间转动不变性，给出能量算符，能量守恒；角动量算符，角动量守恒。

问题 1 利用无穷小的时间平移变换，证明哈密顿量的时间平移不变性对应能量守恒。

任何一种对称性，或者说一种拉格朗日量或哈密顿量的变换不变性，都对应一种守恒定律和一种不可观测量。表 3.9.1 给出了这种相互联系。表 3.9.1 中的重子数守恒、轻子数守恒和同位旋守恒在粒子物理学和核物理学中有重要作用。

表 3.9.1 对称变换同守恒定律

不可观测量	对称变换	守恒定律
绝对空间位置	空间平移 $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \boldsymbol{\Delta}$	动量守恒
绝对时间	时间平移 $t \to t + \tau$	能量守恒
空间绝对方向	从 $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r}'$ 的转动	角动量守恒
绝对速度	洛伦兹变换	洛伦兹群生成元
绝对的右或绝对的左	$\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$	宇称守恒
电荷的绝对符号	$e \to -e$ 或 $\psi \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}\theta}\psi^{+}$	电荷共轭（或粒子和反粒子共轭）
不同荷 Q 的态间的相对位相	$\psi \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}Q\theta}\psi$	荷 Q 守恒
不同重子数 N 的态之间的相对位相	$\psi \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}N\theta}\psi$	重子数守恒
不同轻子数 L 的态之间的相对位相	$\psi \to \mathrm{e}^{\mathrm{i}L\theta}\psi$	轻子数守恒
质子态和中子态不同相干混合之间的不同	$\begin{pmatrix} P \\ N \end{pmatrix} \to U\begin{pmatrix} P \\ N \end{pmatrix}$	同位旋守恒
全同粒子之间的区别	粒子交换	玻色-爱因斯坦统计或费米-狄拉克统计

本章小结

1. 在量子力学中，力学量用算符表示后，可以直接计算平均值。在坐标表象中，平均值公式是

$$\langle f(\boldsymbol{p})\rangle = \int \psi^*(\boldsymbol{r},t) f(-\mathrm{i}\hbar\nabla)\psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\boldsymbol{r}, \int |\psi|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1$$

在动量表象中，平均值公式是

$$\langle F(\boldsymbol{r})\rangle = \int C^*(\boldsymbol{p},t) F(\mathrm{i}\hbar\nabla_p) C(\boldsymbol{p},t)\mathrm{d}\boldsymbol{p}, \int |C_p|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{p} = 1$$

2. 选定表象后，算符用矩阵表示。

3. 量子力学中的力学量，用线性厄米算符表示。厄米算符满足$\hat{O}^+ = \hat{O}$，

$$\int \psi^* \hat{O} \varphi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int (\hat{O}\psi)^* \varphi \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

厄米算符的平均值是实数，本征值是实数。厄米算符的本征函数系满足正交、归一、完备、封闭等条件。可以用它作为希尔伯特空间的一组基矢，构成一个表象。

4. 连续谱的本征函数可归一化为 δ 函数，或采用箱归一化。

5. 在力学量$\hat{F}$ 的本征态中测量$\hat{F}$，有确定值，等于它的本征值。在非$\hat{F}$ 的本征态 ϕ 中测量$\hat{F}$，有可能值和平均值，可能值是 F 的本征值。将 ϕ 按$\hat{F}$ 的正交归一的本征态$\{\psi_n\}$ 展开

$$\phi = \sum C_n \phi_n$$

$|C_n|^2$ 表示出现 F 的第 n 个本征值 F_n 的几率。有

$$\langle F\rangle = \sum_n |C_n|^2 F_n$$

6. 若 $[\hat{F},\hat{G}] = 0$，则算符$\hat{F}$ 和$\hat{G}$ 有共同本征函数系，反之亦然。在$\hat{F}$，$\hat{G}$ 的共同本征函数系中测量$\hat{F}$ 和$\hat{G}$，有确定值。

若算符$[\hat{F},\hat{G}] \neq 0$，则必有$[\langle(\Delta\hat{G})^2\rangle\langle(\Delta\hat{F})^2\rangle]^{\frac{1}{2}} \geqslant \frac{1}{2}|\langle[\hat{G},\hat{F}]\rangle|$，特别是有 $\Delta p_x \Delta x \geqslant \hbar/2$，$\Delta E \cdot \Delta t \geqslant \hbar/2$ 等等。

7. 力学量随时间的变化满足

$$\frac{d\hat{F}}{dt}=\frac{\partial\hat{F}}{\partial t}+\frac{1}{i\hbar}[\hat{F},\hat{H}]$$

当力学量$\hat{F}$不显含t，且与$\hat{H}$对易时，$\hat{F}$守恒。任何守恒定律，都和对称性，即拉格朗日量或哈密顿量的一种变换不变性相联系，都对应一种不可观测量。

习　　题

3.1 若算符$\hat{A}$，$\hat{B}$满足$\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}=1$，求证：

(i) $\hat{A}\hat{B}^2-\hat{B}^2\hat{A}=2\hat{B}$，$\hat{A}\hat{B}^3-\hat{B}^3\hat{A}=3\hat{B}^2$

(ii) 用数学归纳法证明：$\hat{A}\hat{B}^n-\hat{B}^n\hat{A}=n\hat{B}^{n-1}$

3.2 若算符$e^{\hat{L}}$满足$e^{\hat{L}}=1+\hat{L}+\frac{\hat{L}^2}{2!}+\cdots+\frac{\hat{L}^n}{n!}+\cdots$，直接通过对易关系证明：

$$e^{\hat{L}}ae^{-\hat{L}}=\hat{a}+[\hat{L},\hat{a}]+\frac{1}{2!}[\hat{L},[\hat{L},\hat{a}]]+\frac{1}{3!}[\hat{L},[\hat{L},[\hat{L},\hat{a}]]]+\cdots$$

3.3 设$[x,p]=i\hbar$，$f(x)$是x的可微函数，证明：

(i) $[x,p^2f(x)]=2i\hbar pf$

(ii) $[x,pf(x)p]=i\hbar(fp+pf)$

(iii) $[x,f(x)p^2]=2i\hbar fp$

(iv) $[p,p^2f(x)]=\frac{\hbar}{i}p^2f'$

(v) $[p,pf(x)p]=\frac{\hbar}{i}pf'p$

(vi) $[p,fp^2]=\frac{\hbar}{i}f'p^2$

3.4 证明：

$\hat{\boldsymbol{L}}\times\boldsymbol{r}+\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{L}}=2i\hbar\boldsymbol{r}$；$\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\boldsymbol{p}}\times\hat{\boldsymbol{L}}=2i\hbar\hat{\boldsymbol{p}}$

$\hat{L}^2x-x\hat{L}^2=i\hbar[(\boldsymbol{r}\times\hat{\boldsymbol{L}})_x-(\hat{\boldsymbol{L}}\times\boldsymbol{r})_x]$

$\hat{L}^2p_x-p_x\hat{L}^2=i\hbar[(\hat{\boldsymbol{p}}\times\hat{\boldsymbol{L}})_x-(\hat{\boldsymbol{L}}\times\hat{\boldsymbol{p}})_x]$

3.5 $\hat{L}$ 是粒子的角动量，F 是另一力学量，证明：

$$[\hat{L},F] = -\mathrm{i}\hbar(\boldsymbol{r}\times\nabla_r F - \nabla_p F\times\boldsymbol{p})$$

3.6 设 λ 是一个小量，求算符 $(\hat{A}-\lambda\hat{B})^{-1}$ 按 λ 的幂展开式。

3.7 求在 x 表象中的算符 $\left(\frac{\hat{1}}{p_x}\right)$。以及在 p_x 表象中的算符 $\left(\frac{\hat{1}}{x}\right)$。

3.8 一维运动的粒子处在 $\psi(x)=\begin{cases}Axe^{-\lambda x}, & 当\ x\geqslant 0\\ 0, & 当\ x<0\end{cases}$ $(\lambda>0)$ 求 $\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle$。

3.9 粒子处在 Y_{lm} 态，求：

(i) L_x 和 L_y 的平均值 $\langle L_x\rangle$，$\langle L_y\rangle$。

(ii) $\langle(\Delta L_x)^2\rangle$，$\langle(\Delta L_y)^2\rangle$

3.10 利用不确定性原理估算氢原子基态能量。

3.11 设体系处在 $\psi=C_1Y_{11}+C_2Y_{10}$ 态，且 $|C_1|^2+|C_2|^2=1$，求：

(i) 力学量 $\hat{L}_z$ 的可能值和平均值；

(ii) 力学量 $\hat{L}^2$ 的本征值；

(iii) 力学量 L_x 和 L_y 的可能值。

3.12 设体系处在某一状态，在该状态中测量力学量 L^2 得到的值是 $6\hbar^2$，测量力学量 L_z 得到的值是 $-\hbar$，求测量 L_x 和 L_y 可能得到的值。

3.13 证明算符 $\hat{O}=\sum\limits_{n,m=0}^{\infty}A_{n,m}\dfrac{(\hat{P}^n x^m+x^m\hat{P}^n)}{2}$，($A_{n,m}$ 为实数) 是厄米算符。

3.14 在 $t=0$ 时氢原子的波函数为

$$\psi(\boldsymbol{r},0)=\frac{1}{\sqrt{10}}[2\psi_{100}+\psi_{210}+\sqrt{2}\,\psi_{211}+\sqrt{3}\,\psi_{21-1}]$$

(i) 求体系能量的平均值；

(ii) 求在 t 时刻体系处在 $l=1,m=1$ 态的几率；

(iii) 求在 $t=0$ 时，电子处在 $d=10^{-10}$ 厘米范围内的几率；

(iv) 假定作一次测量后发现 $L^2=2\hbar^2$，$L_z=\hbar$，求测量后的瞬间体系的波函数。

3.15 质量为 m 的自由粒子作一维运动。在 $t=0$ 时的归一化波函数是高斯波包，满足

$$\psi(x,0,\langle x^2\rangle)=\frac{1}{(2\pi\langle x^2\rangle)^{1/4}}\exp\left[-\frac{1}{4}\frac{x^2}{\langle x^2\rangle}\right]$$

(i) 求$\langle(\Delta p)^2\rangle^{1/2} \equiv \sqrt{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2}$；

(ii) 证明在 $t > 0$ 时，粒子的几率密度满足

$$|\psi(x,t)|^2 = |\psi(x,0,\langle x^2\rangle + \langle(\Delta p)^2\rangle t^2/m^2)|^2$$

(iii) 用不确定性原理解释(i) 和(ii) 的结果。

3.16 一电子处在一维谐振子的基态，使得 $\sqrt{[x - \langle x\rangle]^2} = 10^{-10}\text{m}$，求激发该电子到第一激发态所需的能量。

3.17 在 $t = 0$ 时，处在谐振子势 $U = \frac{1}{2}kx^2$ 中的一粒子的波函数是

$$\psi(x,0) = Ae^{-(\alpha x)^2/2}\left[\cos\beta H_0(\alpha x) + \frac{\sin\beta}{2\sqrt{2}}H_2(\alpha x)\right]$$

其中 β 和 A 是实常数，$\alpha^2 = \frac{1}{\hbar^2}\sqrt{mk}$，且厄米多项式归一化条件是

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2x^2}[H_n(\alpha x)]^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}2^n \cdot n!$$

(i) 写出 $\psi(x,t)$。

(ii) 求在 $\psi(x,t)$ 态中测量粒子的能量的可能值和相对几率。

(iii) 求 $t = 0$ 时的$\langle x\rangle$，并问$\langle x\rangle$ 是否随时间 t 变化？

3.18 考虑一质量为 m 的粒子在一维势场 $U(x) = U_0\left(\frac{x}{a}\right)^{2n}$ 中运动，其中 n 是正整数，$U_0 > 0$，定性讨论能量本征值的分布和相应的本征函数的宇称。用不确定性原理估计基态能量的数量级，并讨论 $n = 1$ 和 $n \to \infty$ 两种特殊情况。

3.19 考虑一维对称势阱中的粒子，熟知，在这种情形下至少有一个能级。现在在给定势阱深度 U_0 的情况下，减少势阱宽度 a 使满足不等式：$a^2 \ll \hbar^2/mU_0$，初看起来，束缚在势阱中的粒子的空间位置将越来越精确（$\Delta x \sim a$），然而在任何情况下，动量的不确定度 Δp 应限制在数量级 $\sqrt{mU_0}$ 内，于是有不等式 $\Delta p\Delta x \lesssim \sqrt{mU_0}a \ll \hbar$，这个结果显然和不确定性原理矛盾。试指出上述论证中的错误。并求出粒子坐标和动量不确定度的乘积。

3.20 用 §3.9 的方法证明空间转动不变性对应角动量守恒。

3.21 一粒子的波函数是 $\psi = k(x + y + 2z)e^{-\alpha r}$，式中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$，$k$ 和 α 是实常数，求：

(i) 粒子的角动量是多少？

(ii) 角动量 z 分量的平均值。

(iii) 若角动量的 z 分量 L_z 被测量，问测得 $L_z = +\hbar$ 的几率是多少？

(iv) 发现粒子在 θ, φ 方向上 $d\Omega$ 立体角内的几率是多少？θ, φ 是通常球坐标中的方向角。

第四章　矩阵力学基础(Ⅱ)—— 表象理论

在上一章中我们讨论了力学量的算符表示以及算符的运动方程。通过将正则共轭变量 x 和 p 用算符表示并引入对易关系，实现量子化。在给定表象，即给定希尔伯特空间的一组基底后，算符用矩阵表示。当然，若选取的表象不同，希尔伯特空间的基底不同，虽然表示同一算符，其矩阵也应该不同。本章将讨论各种不同的表象以及它们之间的变换关系。另外，我们还曾指出，一个量子态，相当于一个态"矢量"。在数学中，一个矢量，在选定坐标系后，可以用它在该坐标系中的一组分量表示。但是，一个矢量，也可以用一个矢量符号 $\boldsymbol{a}$ 表示。这种表示并不依赖于坐标系的选取，但同样可以进行各种矢量运算。同样，在量子力学中，一个态矢量也可以用类似的方法表示，这就是狄拉克符号。在本章将介绍这种表示法以及运算规则。

除表象外，本章还要介绍两种"图景"，即薛定谔图景和海森堡图景。

§4.1　态和算符的表象表示

在量子力学中，态和力学量的具体表述方式称为表象(representation)。为表述态和算符，需要在希尔伯特空间中选定一组基底。这组基底应该是正交、归一、完备的。在上一章中曾指出，厄米算符的本征函数系具有正交、归一、完备、封闭性。可以用厄米算符的本征函数作为基底，将任何态矢量在这组基底中展开。用展开的系数，即态矢量在这个特定的"坐标系""即这组基底中"的分量来表示态矢量，这就是波函数。这和在数学中一个矢量的表示方法完全相同。选定三维空间中一组相互正交归一的基底($\boldsymbol{i}$,$\boldsymbol{j}$,

$\boldsymbol{k}$) 后，矢量 $\boldsymbol{a}$ 将通过它在($\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$) 中的一组分量

$$\boldsymbol{a} = a_x\boldsymbol{i} + a_y\boldsymbol{j} + a_z\boldsymbol{k} \equiv (a_x, a_y, a_z)$$

表 示。所不同的，是现在的“基底”可以是复函数，是某个厄米算符的本征态。空间不是普通的矢量空间而是函数空间，是希尔伯特空间。

为说明这个问题，举几个例：

(1) 坐标表象

以坐标算符的本征态为基底构成的表象称为坐标表象。以一维的 x 坐标为例。算符 $\hat{x}$ 的本征方程是

$$\hat{x}\,\delta(x - x') = x'\delta(x - x') \tag{4.1.1}$$

本征函数是 $\delta(x - x')$。量子态 $\psi(x')$ 总可按 $\hat{x}$ 的本征函数系展开，得

$$\psi(x') = \int \psi(x)\delta(x - x')\mathrm{d}x \tag{4.1.2}$$

展开系数 $\psi(x)$ 就是该量子态在 x 表象的表示，即波函数。

(2) 动量表象

以动量算符的本征态为基底构成的表象是动量表象。选 x 为自变量，动量算符的本征函数是平面波。以动量算符 $\hat{p}_x$ 为例，其本征态为

$$\psi_{p_x}(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p_x x} \tag{4.1.3}$$

将量子态 $\psi(x)$ 按 $\psi_{p_x}(x)$ 展开

$$\psi(x) = \int C(p_x)\psi_{p_x}(x)\mathrm{d}p_x = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\int \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}p_x x}C(p_x)\mathrm{d}p_x \tag{4.1.4}$$

$C(p_x)$ 就是动量表象中的波函数。这正是第二章中已熟知的结果。

动量表象也可以用动量为自变量表示。在 p_x 表象中，粒子具

有确定动量分量 p_x 的波函数是以 p_x 为自变量的 δ 函数

$$\hat{p}_x\,\delta(p_x - p_x') = p_x'\delta(p_x - p_x') \qquad (4.1.5)$$

在动量表象中的波函数也可以用类似于(4.1.2)式的方式给出。

(3) 任意表象

以线性厄米算符$\hat{Q}$ 为例。为叙述方便起见，假定算符$\hat{Q}$ 具有分立本征值谱。它的本征方程为

$$\hat{Q}\,u_n(\boldsymbol{r}) = Q_n u_n(\boldsymbol{r}) \qquad (4.1.6)$$

将波函数 $\varphi(\boldsymbol{r},t)$ 按$\hat{Q}$ 算符的本征函数系$\{u_n(\boldsymbol{r})\}$ 展开

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \sum_n a_n(t)u_n(\boldsymbol{r}) \qquad (4.1.7)$$

展开系数$\{a_n(t)\}$ 就是波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在$\hat{Q}$ 表象中的表示。它可由 $u_n(x)$ 的正交归一性推出。将(4.1.7) 式两边分别乘 $u_m^*(\boldsymbol{r})$ 并对空间积分，得

$$\int\psi(\boldsymbol{r},t)u_m^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_n\int u_m^*(\boldsymbol{r})u_n(\boldsymbol{r})a_n(t)\mathrm{d}\boldsymbol{r} = a_m(t) \qquad (4.1.8)$$

$a_n(t)$ 的物理意义是：当体系处在以 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 所描述的状态时，力学量 Q 具有确定值 Q_n 的几率是 $|a_n(t)|^2$，它具有完全和波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 统计解释相同的几率解释。因此我们可以用一组系数 $\{a_n(t)\}$ 代替 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 来描述该状态。将数列 $a_1(t), a_2(t), \cdots, a_n(t), \cdots$ 写成一个列矩阵，则 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在 Q 表象的表示为

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad (4.1.8)$$

它的共轭矩阵是

$$\psi^{+} = (a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t), \cdots) \tag{4.1.9}$$

归一条件是

$$\psi^{+}\psi = 1 \tag{4.1.10}$$

(4.1.8) 式是波函数 ψ 在 Q 表象中的表示。

现在对上述态的表象表示作些说明:

(a) 对比(4.1.8)式和普通矢量空间向量的表示可见,它们的表示方法是完全相似的。不同之处仅在于:现在的空间是希尔伯特空间,空间的维数等于完备、正交、归一的本征函数系中本征函数的个数,它可以是无穷维的。空间的基底不一定是个实向量而可以是个复函数。态矢量是个复矢量。

(b) 若 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 刚好是$\hat{Q}$ 的本征态,满足

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = a(t)u_k(\boldsymbol{r}) \tag{4.1.11}$$

由于 $u_k(\boldsymbol{r})$ 已归一,故有 $|a(t)|^2 = 1$,代入(4.1.8) 式,得

$$a_n(t) = \int a(t)u_n^*(\boldsymbol{r})u_k(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = a(t)\delta_{nk} \tag{4.1.12}$$

$\hat{Q}$ 的本征态在 Q 表象中的波函数是一个 δ 符号。

(c) 若算符$\hat{Q}$ 的本征谱连续,则相应的表示式为

$$\psi(\boldsymbol{r},t) = \int a_\lambda(t)u_\lambda(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\lambda \tag{4.1.13}$$

$$a_\lambda(t) = \int \psi(\boldsymbol{r},t)u_\lambda^*(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{4.1.14}$$

$$\int u_\lambda^*(\boldsymbol{r})u_{\lambda'}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta(\lambda - \lambda') \tag{4.1.15}$$

波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在$\hat{Q}$ 表象中用相应的连续的列矩阵表示。

(d) 总结上述,可以给出下述对应关系

量子态 ↔ 希尔伯特空间中的态矢量；

波函数 ↔ 态矢量在特定基底中的分量，可用列矩阵或用函数表示；

任意算符$\hat{Q}$的本征函数系 ↔ $\hat{Q}$ 表象的基；

不同表象 ↔ 不同基，不同坐标系；

本征函数 ↔ 基矢。

对于不同表象，波函数的表示不同，物理意义不同，比如既可表示 $\boldsymbol{r} \to \boldsymbol{r} + \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 的几率，也可表示 $\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} + \mathrm{d}\boldsymbol{p}$ 的几率。但正如同数学中 同一矢量既可在这个坐标系表示，也可以在另一个坐标系表示一 样，同一个量子态，也可以用不同的，但相互等价的表象表述。

问题 1　若$\hat{Q}$ 的本征谱既有连续谱，也有分立谱，写出波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 在$\hat{Q}$ 表象中的表示。

在已经成功地用$\hat{Q}$ 表象表示量子态后，现在讨论算符在$\hat{Q}$ 表象中的表示。

为方便起见，仍以一维束缚态分立谱为例。这时无简并。假定在原来的 x 表象中，波函数 $\psi(x,t)$ 经算符 $\hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)$ 作用后变为另一波函数 $\Phi(x,t)$，即

$$\Phi(x,t) = \hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x,t) \tag{4.1.16}$$

现在讨论在$\hat{Q}$ 表象中，方程(4.1.16)式的表示。设算符$\hat{Q}$ 的本征谱 Q_n 是分立谱，其本征方程为

$$\hat{Q}\,u_n(x) = Q_n u_n(x) \tag{4.1.16$'$}$$

u_n 只是 x 的函数。将 $\psi(x,t)$ 及 $\Phi(x,t)$ 分别按$\{u_n(x)\}$ 展开

$$\psi(x,t) = \sum_m a_m(t) u_m(x) \tag{4.1.17}$$

$$\Phi(x,t) = \sum_n b_n(t)u_n(x) \tag{4.1.18}$$

则在$\hat{Q}$表象中，态Φ和ψ分别由$\{b_n(t)\}$及$\{a_n(t)\}$这两个列矩阵表示。将(4.1.17)及(4.1.18)式代入(4.1.16)式，得

$$\sum_m b_m(t)u_m(x) = \hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)\sum_m a_m(t)u_m(x) \tag{4.1.19}$$

以$u_n^*(x)$乘(4.1.19)式两端并对x作积分，得

$$\sum_m b_m(t)\int u_n^*(x)u_m(x)\mathrm{d}x = \sum_m \int u_n^*(x)\hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)u_m(x)\mathrm{d}x a_m(t)$$

即

$$b_n(t) = \sum_m F_{nm}a_m(t) \tag{4.1.20}$$

其中

$$F_{nm} = \int u_n^*(x)\hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)u_m(x)\mathrm{d}x \tag{4.1.21}$$

(4.1.20)式也可直接用矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1m} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2m} & \cdots \\ \cdots & & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nm} & \cdots \\ \cdots & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_m(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{4.1.22}$$

(4.1.21)式是算符$\hat{F}$在$\hat{Q}$表象中的表示。在选定表象后，算符对应一个矩阵。这个矩阵的第n行第m列的矩阵元F_{nm}是算符$\hat{F}$作用在第m个基矢$u_m(x)$后得出的函数$\hat{F}u_m(x)$与第n个基矢$u_n(x)$的内积。

容易将上述结果推广到连续谱的情况。假定$\hat{Q}$算符就是动量算符，则$\hat{F}$在动量表象中的矩阵元是

$$F_{p'p} = \int \psi_{p'}^*(x)\, \hat{F}\left(x, \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right) \psi_p(x) \mathrm{d}x \qquad (4.1.23)$$

式中，$\psi_p(x)$ 是动量 $\hat{p}$ 的本征函数，即平面波。对于坐标表象，由于算符 x 的本征函数为 δ 函数，$\hat{F}$ 在坐标表象中的矩阵元是

$$\begin{aligned} F_{x'x} &= \int \delta(x' - x'')\, \hat{F}\left(x'', \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x''}\right) \delta(x - x'') \mathrm{d}x'' \\ &= \hat{F}\left(x', \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x'}\right) \delta(x - x') \end{aligned} \qquad (4.1.24)$$

若$\hat{F}$是厄米算符，则它在$\hat{Q}$表象所对应的矩阵必为厄米矩阵。的确，对(4.1.21)式取复数共厄并由$\hat{F}$的厄米性得

$$F_{nm}^* = \int u_n(x)[\hat{F}\, u_m(x)]^* \mathrm{d}x = \int u_m^*\, \hat{F}\, u_n \mathrm{d}x = F_{mn} \qquad (4.1.25)$$

这说明矩阵 F 与它的共轭矩阵 $F^+ \equiv \tilde{F}^*$ 相等

$$F = F^+ \qquad (4.1.26)$$

因此 F 是厄米矩阵。

如果选择的表象就是算符自身的表象，在$\hat{Q}$表象中，算符$\hat{Q}$对应的矩阵元是

$$\begin{aligned} Q_{nm} &= \int u_n^*(x)\, \hat{Q}\, u_m(x) \mathrm{d}x \\ &= Q_m \int u_n^*(x) u_m(x) \mathrm{d}x = Q_m \delta_{nm} \end{aligned} \qquad (4.1.27)$$

(4.1.27)式表明：算符在自身的表象中对应对角矩阵，对角线上的元素就是算符的本征值。

§4.2 矩阵力学表述

在引入特定表象后，量子力学中的所有公式都可用矩阵表述，从而构成矩阵力学。仍以$\hat{Q}$表象为例，量子力学公式可通过下述公式表示：

（1）波函数 ψ

$$\psi=\begin{pmatrix}a_1(t)\\ \vdots\\ a_n(t)\\ \vdots\end{pmatrix},\ \psi^+=(a_1^*(t),a_2^*(t),\cdots,a_n^*(t),\cdots) \tag{4.2.1}$$

（2）算符$\hat{F}$

由公式 $\Phi(x,t)=\hat{F}\psi(x,t)$，及在$\hat{Q}$表象中的(4.1.17)及(4.1.18)式得

$$b_m(t)=\sum_n F_{mn}a_n(t)\quad(m=1,2,\cdots) \tag{4.2.2}$$

$$F_{mn}=\int u_m^*(x)\hat{F}u_n(x)\mathrm{d}x \tag{4.2.3}$$

算符$\hat{F}$用矩阵表示，其矩阵元满足(4.2.3)式。

（3）平均值公式

$$\begin{aligned}\langle F\rangle&=\int\psi^*(x,t)\hat{F}\psi(x,t)\mathrm{d}x\\&=\sum_{m,n}a_m^*(t)\int u_m^*(x)\hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)u_n(x)\mathrm{d}x a_n(t)\\&=\sum_{m,n}a_m^*F_{mn}a_n\end{aligned} \tag{4.2.4}$$

(4.2.4)式表明，$\hat{F}$的平均值可写成三个矩阵的乘积：

$$\langle F \rangle = \psi^{+} \hat{F} \psi$$

$$= (a_1^*(t), \cdots, a_m^*(t), \cdots) \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ \cdots & & & & \\ F_{m1} & F_{m2} & \cdots & F_{mn} & \cdots \\ \cdots & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{4.2.5}$$

(4) 归一条件

将波函数 ψ 及其共轭复数式 ψ^* 按 $\hat{Q}$ 表象的基矢展开，即将 (4.1.17) 式代入归一条件后，得

$$\begin{aligned} \int \psi^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x &= \int \sum_m a_m^*(t) u_m^*(x) \sum_n a_n(t) u_n(x) \mathrm{d}x \\ &= \sum_{m,n} a_m^*(t) a_n(t) \delta_{mn} \\ &= \sum_n a_n^*(t) a_n(t) = 1 \end{aligned} \tag{4.2.6}$$

(4.2.6) 式用矩阵形式表示为

$$(a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t), \cdots) \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 1 \tag{4.2.7}$$

或记为

$$\psi^{+} \psi = 1 \tag{4.2.8}$$

(5) 本征值方程

设算符 $\hat{F}\left(x, \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x}\right)$ 的本征值方程为

$$\hat{F}\left(x, \frac{\hbar}{\mathrm{i}} \frac{\partial}{\partial x}\right) \psi(x,t) = \lambda \psi(x,t) \tag{4.2.9}$$

其中 λ 为本征值。只须将$\hat{F}$ 及 ψ 均在$\hat{Q}$ 表象中表示出来，就可得出(4.2.9)式的矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{4.2.10}$$

(4.2.10)式可改写成

$$\sum_n F_{mn} a_n = \lambda a_m \tag{4.2.11}$$

或

$$\begin{pmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \tag{4.2.12}$$

方程(4.2.12)式是一个齐次线性代数方程组：

$$\sum_n (F_{mn} - \lambda\delta_{mn}) a_n = 0, \quad (m = 1, 2, \cdots, n, \cdots) \tag{4.2.13}$$

这个方程组具有非零解的条件是它的系数行列式为零，即

$$\det|F_{mn} - \lambda\delta_{mn}| \equiv \begin{vmatrix} F_{11}-\lambda & F_{12} & \cdots & F_{1n} & \cdots \\ F_{21} & F_{22}-\lambda & \cdots & F_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \\ F_{n1} & F_{n2} & \cdots & F_{nn}-\lambda & \cdots \\ \cdots & \cdots & & \cdots & \end{vmatrix} = 0 \tag{4.2.14}$$

(4.2.14)式称为久期方程。解久期方程得到一组λ的值：$\lambda_1,\lambda_2,\cdots,\lambda_n,\cdots$，它们就是算符$\hat{F}$的本征值。以求得的本征值$\lambda_i$代入(4.2.12)式，解出一组对应的本征函数$\{a_{i1}(t),a_{i2}(t),\cdots,a_{in}(t),\cdots\}(i=1,2,\cdots,n,\cdots)$，进行归一化后，就得出了$\hat{F}$的本征值和本征函数。

于是，在矩阵力学中提供了另外一种求本征值和本征函数的方法。它将求本征值的问题归结为求久期方程的根。在波动力学中，求本征值和本征函数的问题，归结为在初始条件和边界条件下求解微分方程。在矩阵力学中，求本征值和本征函数的问题简化为求解线性齐次的代数方程组(4.2.13)。表面上看来，求解代数方程组似乎比求解微分方程容易，实际情况并非完全如此。因为在求解(4.2.13)式之前，还要算许多矩阵元$F_{mn}(m,n=1,2,\cdots)$。算每个矩阵元都要算一个积分(4.2.3)式。有多少个矩阵元就要算多少个积分。解代数方程再加上算许多积分，事实上并不比解微分方程方便多少。当然积分的方便与否决定于所取的表象，或者说，决定于基矢$\{u_n(x)\}(n=1,2,\cdots)$的选取。在下一节中将证明，本征值与所选取的表象无关，但本征函数与表象有关。因此如果只算本征值，可以尽量选取适当的表象以简化F_{mn}矩阵元的计算。

问题1　如果选择的表象就是$\hat{F}$自身的表象，写出它的本征值方程、本征值、本征函数系。

当然，如果$\hat{F}$是厄米算符，则$\hat{F}$对应的矩阵必为厄米矩阵。这时，求解线性方程组(4.2.13)式给出的本征值必为实数，(4.2.14)式将给出实根。如果讨论三维的情况，则λ_i还可能出现重根，因为这时体系可能有简并。

(6) 薛定谔方程

将(4.1.7)式代入薛定谔方程$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$中，可得出在$\hat{Q}$表象中的薛定谔方程，为

$$\mathrm{i}\hbar\sum_k\frac{\mathrm{d}a_k}{\mathrm{d}t}u_k=\sum_k a_k(t)\hat{H}u_k \qquad (4.2.15)$$

在(4.2.15)式两边左乘 u_j^*，并对空间积分，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_j}{\mathrm{d}t} = \sum_k H_{jk}a_k \quad (j = 1,2,\cdots) \tag{4.2.16}$$

其中

$$H_{jk} = \int u_j^* \hat{H} u_k \mathrm{d}x \tag{4.2.17}$$

(4.2.16)式用矩阵形式写出来是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_j(t) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1j} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \\ H_{j1} & H_{j2} & \cdots & H_{jj} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1(t) \\ \vdots \\ a_j(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{4.2.18}$$

如果选取的表象就是能量表象，即算符 $\hat{Q}$ 就是 $\hat{H}$。(4.2.17)式中的 u_k 就是 $\hat{H}$ 的本征函数，则显然有

$$H_{jk} = E_k\int u_j^* u_k \mathrm{d}x = E_k\delta_{jk} \tag{4.2.19}$$

这说明 H 是个对角矩阵，其对角线上的元素就是能量本征值。因此，求能量本征值的问题也就是使 $\hat{H}$ 算符对应的矩阵对角化的问题。如果 $\hat{H}$ 不显含时间 t，求解定态的薛定谔方程就是求解哈密顿算符的本征值方程，按前面的讨论，在矩阵力学中可把它归结为算矩阵元 H_{jk} 及求解一组线性齐次代数方程组，用它代替波动力学中的求解偏微分方程。这里又看到求解薛定谔方程的第三种方案：如果只涉及求薛定谔方程的能谱，即 $\hat{H}$ 的本征值，也可以用矩阵运算的方法，使 $\hat{H}$ 所对应的矩阵对角化而求得。

将(4.2.19)式代入(4.2.16)式，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_j(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_k E_k\delta_{jk}a_k(t) = E_ja_j(t) \tag{4.2.20}$$

(4.2.20) 式的解是

$$a_j(t) = a_j(0)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_j t/\hbar} \qquad (4.2.21)$$

在能量表象中定态波函数的振幅随时间作简谐振动，这正是波动力学中我们熟知的结果。

问题 2　若算符$\hat{F}$不显含时间 t，则算符$\hat{F}$的运动方程是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\hat{F} = \{F, H\} \qquad (4.2.22)$$

试写出算符运动方程在$\hat{Q}$表象中的矩阵表示。

§4.3 幺正变换

和一个矢量可在不同坐标系中表示相似，同一个量子态或者同一个算符也可在不同表象中表示。在高等数学中，这些不同的表示可通过坐标变换把它们联系起来。在量子力学中，这些态或算符的不同表示也可以用表象变换把它们联系起来。而且，物理规律应当具有协变性；即物理规律与所选择的用以描述它们的坐标系无关。同样，在量子力学中，算符的本征值也应与所选用的表象无关，因为本征值就是在相应的本征态中观测该算符所对应的力学量时的观测值，是实验测量所得到的值。乍一看来，本征值似乎应与表象有关，因为选用不同表象时，本征值方程(4.2.12) 式的矩阵元 F_{mn} 不同，从而导致方程组(4.2.13) 式的根也不同。实际上并非如此。本节将证明，在表象变换中，算符的本征值不变。我们将看到，和在高等数学中选用适当的坐标系可大大简化计算过程相似，在量子力学中，选用适当表象，或通过表象变换变到适当的表象，可使计算过程大大简化，甚至直接得出所要求的结果。

设算符$\hat{A}$的本征函数为 $\psi_1(x), \psi_2(x), \cdots$；算符$\hat{B}$的本征函数为 $\phi_1(x), \phi_2(x), \cdots$。算符$\hat{F}$在 A 表象中的矩阵元为

$$F_{mn} = \int \psi_m^*(x)\,\hat{F}\,\psi_n(x)\mathrm{d}x \quad (m,n = 1,2,\cdots) \qquad (4.3.1)$$

在 B 表象中的矩阵元为

$$F'_{\alpha\beta} = \int \phi_\alpha^*(x)\,\hat{F}\,\phi_\beta(x)\mathrm{d}x \quad (\alpha,\beta = 1,2,\cdots) \qquad (4.3.2)$$

为找出 A 表象和 B 表象之间的关系，将 $\hat{B}$ 表象中的本征函数 $\phi_\beta(x)$ 及 $\phi_\alpha^*(x)$ 按 $\hat{A}$ 表象的本征函数系展开

$$\phi_\beta(x) = \sum_n S_{n\beta}\psi_n(x) \quad (\beta = 1,2,\cdots) \qquad (4.3.3)$$

$$\phi_\alpha^*(x) = \sum_m \psi_m^*(x) S_{m\alpha}^* \quad (\alpha = 1,2,\cdots) \qquad (4.3.4)$$

(4.3.3) 及 (4.3.4) 式中的展开系数 $S_{n\beta}$ 及 $S_{m\alpha}^*$ 满足

$$S_{n\beta} = \int \psi_n^*(x)\phi_\beta(x)\mathrm{d}x \qquad (4.3.5)$$

$$S_{m\alpha}^* = \int \psi_m(x)\phi_\alpha^*(x)\mathrm{d}x \qquad (4.3.6)$$

(4.3.3) 式和 (4.3.4) 式可写成矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \phi_1(x) \\ \phi_2(x) \\ \vdots \\ \phi_n(x) \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{21} & \cdots & S_{n1} & \cdots \\ S_{12} & S_{22} & \cdots & S_{n2} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \\ S_{1n} & S_{2n} & \cdots & S_{nn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(x) \\ \psi_2(x) \\ \vdots \\ \psi_n(x) \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad (4.3.7)$$

$$(\phi_1^*(x), \phi_2^*(x), \cdots, \phi_n^*(x), \cdots) = (\psi_1^*(x), \psi_2^*(x), \cdots, \psi_n^*(x), \cdots) \begin{pmatrix} S_{11}^* & S_{12}^* & \cdots & S_{1n}^* & \cdots \\ S_{21}^* & S_{22}^* & \cdots & S_{2n}^* & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \\ S_{n1}^* & S_{n2}^* & \cdots & S_{nn}^* & \cdots \\ \cdots & \cdots & & & \end{pmatrix} \qquad (4.3.8)$$

或简写为

$$\Phi = \tilde{S}\Psi \tag{4.3.9}$$

$$\Phi^{+} = \Psi^{+}\tilde{S}^{+} \tag{4.3.10}$$

由(4.3.7)式及(4.3.8)式可见，S 矩阵是个变换矩阵，通过 S 矩阵可以将 A 表象中的基矢变换为 B 表象中的基矢。(4.3.9)和(4.3.10)式中，$\tilde{S}$ 是 S 矩阵的转置矩阵。S^{+} 是 S 的共轭矩阵。算符 $\hat{S}$ 是联系两个不同表象 A 和 B 之间的变换。

现在讨论变换 S 所满足的条件。利用公式(4.3.3)和(4.3.4)式，及本征函数系 $\{\phi_\alpha(x)\}(\alpha = 1,2,\cdots)$ 的正交归一性，有

$$\begin{aligned}
\delta_{\alpha\beta} &= \int \phi_\alpha^*(x)\phi_\beta(x)\mathrm{d}x \\
&= \sum_{nm}\int \psi_m^*(x)S_{m\alpha}^*\psi_n(x)S_{n\beta}\mathrm{d}x \\
&= \sum_{nm} S_{m\alpha}^* S_{n\beta}\delta_{mn} \\
&= \sum_m S_{\alpha m}^{+} S_{m\beta} = (S^{+}S)_{\alpha\beta}
\end{aligned} \tag{4.3.11}$$

或写成

$$S^{+}S = I \tag{4.3.12}$$

I 是单位矩阵。

不但如此，还可以证明

$$SS^{+} = I \tag{4.3.13}$$

的确，由

$$\begin{aligned}
\sum_\alpha S_{n\alpha}S_{\alpha m}^{+} &= \sum_\alpha S_{n\alpha}S_{m\alpha}^* \\
&= \sum_\alpha \int \psi_n^*(x)\phi_\alpha(x)\mathrm{d}x \int \psi_m(x')\phi_\alpha^*(x')\mathrm{d}x'
\end{aligned} \tag{4.3.14}$$

再将 $\psi_m(x')$ 按 $\{\phi_\alpha(x')\}$ 展开

$$\psi_m(x') = \sum_{\alpha'} C_{\alpha' m}\phi_{\alpha'}(x') \tag{4.3.15}$$

将(4.3.15)式代入(4.3.14)式，得

$$\begin{aligned}\sum_\alpha S_{n\alpha}S^+_{\alpha m} &= \sum_\alpha \int \psi_n^*(x)\phi_\alpha(x)\mathrm{d}x \sum_{\alpha'} C_{\alpha' m}\int \phi_{\alpha'}(x')\phi_\alpha^*(x')\mathrm{d}x' \\ &= \sum_\alpha \int \psi_n^*(x)\phi_\alpha(x)\mathrm{d}x C_{\alpha m} = \int \psi_n^*(x)\psi_m(x)\mathrm{d}x \\ &= \delta_{mn}\end{aligned} \tag{4.3.16}$$

这正是(4.3.13)式。

利用(4.3.12)和(4.3.13)式，我们得出结论，两个表象之间的变换矩阵 S 满足

$$S^+ = S^{-1} \tag{4.3.17}$$

满足(4.3.17)式的矩阵称为*幺正矩阵*。从一个表象到另一个表象之间的变换是*幺正变换*。必须强调指出，一般说来，幺正矩阵的条件 $S^+ = S^{-1}$ 不同于厄米矩阵的条件 $A^+ = A$，因为一般 S 并不等于 S^{-1}。

现在讨论在幺正变换下，算符、波函数和本征值的变化以及幺正变换的性质：

1. 算符的变换

在 B 表象中，算符 $\hat{F}$ 的矩阵元是 $F'_{\alpha\beta}$。在 A 表象中，算符 $\hat{F}$ 的矩阵元是 F_{mn}。它们两者之间的关系是

$$\begin{aligned}F'_{\alpha\beta} &= \int \phi_\alpha^* \hat{F} \phi_\beta \mathrm{d}x = \sum_{mn}\int \psi_m^* S_{m\alpha}^* \hat{F} S_{n\beta}\psi_n \mathrm{d}x \\ &= \sum_{mn} S_{m\alpha}^* \int \psi_m^* \hat{F}\psi_n \mathrm{d}x S_{n\beta} \\ &= \sum_{mn} S^+_{\alpha m} F_{mn} S_{n\beta}\end{aligned} \tag{4.3.18}$$

(4.3.18)式写成矩阵形式是

$$F' = S^+ FS = S^{-1}FS \tag{4.3.19}$$

或

$$F = SF'S^{-1} \tag{4.3.20}$$

2. 波函数的变换

考察波函数 $\Psi(x,t)$ 从 A 表象到 B 表象的变化。将 $\Psi(x,t)$ 分别按 A 表象和 B 表象的本征函数系 $\{\varphi_n(x)\}$ 及 $\{\phi_\alpha(x)\}$ 展开：

$$\Psi(x,t) = \sum_n a_n(t)\psi_n(x) \tag{4.3.21}$$

$$\Psi(x,t) = \sum_\alpha b_\alpha(t)\phi_\alpha(x) \tag{4.3.22}$$

$\Psi(x,t)$ 在 A 表象和 B 表象的表示分别为两个列矩阵：

$$a = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \vdots \\ a_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad b = \begin{pmatrix} b_1(t) \\ b_2(t) \\ \vdots \\ b_n(t) \\ \vdots \end{pmatrix} \tag{4.3.23}$$

利用(4.3.4)式、(4.3.21)式、(4.3.22)式和本征函数系 $\{\phi_\alpha(x)\}$ 的正交归一性，得

$$\begin{aligned} b_\alpha(t) &= \int \phi_\alpha^*(x)\Psi(x,t)\mathrm{d}x \\ &= \sum_m \int \psi_m^*(x)S_{m\alpha}^*\Psi(x,t)\mathrm{d}x = \sum_m S_{m\alpha}^* a_m(t) \\ &= \sum_m S_{\alpha m}^+ a_m \end{aligned} \tag{4.3.24}$$

或用矩阵形式写作

$$b = S^+ a = S^{-1}a \tag{4.3.25}$$

$$a = Sb \tag{4.3.26}$$

(4.3.19)、(4.3.20)式表明在表象变换下算符的矩阵形式要改

变。(4.3.25)和(4.3.26)式又表明，在表象变换下，态矢量的矩阵表示形式也要改变。这个结果正如同在高等数学中，选择不同的坐标系，同一个矢量有不同的分量，如果作坐标变换，分量要有所变化一样。如果再作一个转动，使原来的矢量转变为另一个矢量，这个转动矩阵(相当于算符)也依赖于坐标系的选择。在作坐标变换时，转动矩阵也要变化。就本质而言，表象变换可看成希尔伯特空间中的“坐标变换”。

3. 幺正变换不改变算符的本征值

算符$\hat{F}$在A表象中的本征方程是

$$Fa = \lambda a \tag{4.3.27}$$

λ为相应的本征值。作表象变换，使得从A表象经过一个幺正变换S换到B表象，由于$F' = S^{-1}FS, b = S^{-1}a$，因此在$B$表象中，算符$\hat{F}$相应的矩阵$F'$满足

$$F'b = S^{-1}FSS^{-1}a = S^{-1}Fa = \lambda S^{-1}a = \lambda b \tag{4.3.28}$$

(4.3.28)式正是算符$\hat{F}$在B表象中的本征方程，相应的本征值仍为λ。因此，表象变换不改变$\hat{F}$的本征值。

利用这个性质，又找到了另一个求算符的本征值的方法。在§4.2中曾证实，算符在自身表象中对应对角矩阵，而且对角线上的元素就是它的本征值。现在又证明了表象变换不改变算符的本征值。因此如果通过表象变换，使算符变回到自身的表象，或者说，通过一个幺正变换S，使得并不对角化的F矩阵，变成对角化的F'矩阵，则$F' = S^{-1}FS$矩阵对角线上的元素，就是相应的本征值。于是，求本征值的问题就归结为使矩阵对角化的问题。特别是，如果我们想求定态薛定谔方程的能谱，既可不通过波动力学的求解在特定的边界条件下的偏微分方程，也可不通过求解线性齐次的微分方程组(4.2.13)式及其相应的久期方程，而直接通过幺正变换使哈密顿算符的矩阵对角化而求得。表面上看来，这个方法非常简

捷易行，实际上是否真的非常方便呢？

为此，必须探讨一下要使 F' 对角化的幺正变换 S，到底如何选取？为使 F' 对角化，必须

$$F'_{kl} = (S^{-1}FS)_{kl} = (S^{+}FS)_{kl} = \lambda_k \delta_{kl} \qquad (4.3.29)$$

或写作

$$\sum_{mn} S^{+}_{km} F_{mn} S_{nl} = \lambda_k \delta_{kl} \qquad (4.3.30)$$

在方程(4.3.30)式的两边同时乘上 S_{mk} 后，再对 k 求和得

$$\sum_{mn}\Big(\sum_{k} S_{mk} S^{+}_{km}\Big) F_{mn} S_{nl} = \sum_{k} \lambda_k S_{mk} \delta_{kl} = \lambda_l S_{ml} \quad (4.3.31)$$

利用 S 的幺正性 $SS^{+}=1$，即 $\sum_{k} S_{mk} S^{+}_{km} = \delta_{mm}$，代入上式后得

$$\sum_{n} F_{mn} S_{nl} = \lambda_l S_{ml} \qquad (4.3.32)$$

将(4.3.32)式用矩阵形式写出，即

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \cdots & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{1l} \\ S_{2l} \\ \vdots \end{pmatrix} = \lambda_l \begin{pmatrix} S_{1l} \\ S_{2l} \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad (4.3.33)$$

(4.3.33)式表明，S 矩阵的第 l 列正是算符 $\hat{F}$ 对应于本征值为 λ_l 的本征函数。因此，一般说来，要使算符 $\hat{F}$ 对应的矩阵对角化，就要求出 $\hat{F}$ 对应的本征函数系，然后把对应于不同本征值的本征函数按列排好以构成幺正矩阵 S，则 $S^{-1}FS$ 必为对角矩阵。由此可见，除我们很容易找出幺正矩阵 S 的一些特殊情况之外，一般说来，这种方法并未带来太多好处。因为如果我们能求解方程(4.3.33)式以给出相应于 λ_l 的本征函数，自然也就得出了相应的本征值。这种求本征值的方案，与其说提供了一种新的方案，毋宁说找到了一种可以验证原来求解本征方程是否正确的行之有效的方法。

例题 1 设算符 $\hat{F}$ 在某一表象 A 中的矩阵为

$$F = \begin{pmatrix} 0 & e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix}$$

其中 θ 为常数，求：

(i) $\hat{F}$ 的本征值和在 A 表象中的正交归一本征函数。

(ii) 求使矩阵 F 对角化的幺正变换 S。

解：(i) $\hat{F}$ 在 A 表象中的本征方程为

$$\begin{pmatrix} 0 & e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

即

$$\begin{pmatrix} e^{i\theta} a_2 \\ e^{-i\theta} a_1 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

或写成

$$\begin{cases} -\lambda a_1 + e^{i\theta} a_2 = 0 \\ e^{-i\theta} a_1 - \lambda a_2 = 0 \end{cases} \tag{1}$$

a_1, a_2 不同时为零的条件是上一方程的系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} -\lambda & e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} & -\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{2}$$

即 $\lambda^2 - 1 = 0$，有两个 $\lambda = +1$ 和 -1 的根，将 $\lambda = +1$ 代入方程 (1) 得 $a_1 = e^{i\theta} a_2$，这个条件和归一化条件一起，可决定对应于 $\lambda = +1$ 的归一化本征函数为

$$a^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta} \\ 1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

将 $\lambda = -1$ 代入方程(1)，重复上述手续，得出对应于 $\lambda = -1$ 的归一化本征函数为

$$a^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta} \\ -1 \end{pmatrix} \tag{4}$$

(ii) 为找出能使矩阵 F 对角化的幺正矩阵 S，我们将本征函数 $a^{(1)}$ 和 $a^{(2)}$ 按列排列，得

$$S = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} e^{i\theta} & e^{i\theta} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{5}$$

通过幺正矩阵 S，可将 $\hat{F}$ 从 A 表象变换为 $\hat{F}$ 自身的表象，使 $\hat{F}$ 成为对角矩阵。的确，在幺正变换 S 下，F 变为

$$\begin{aligned} F' &= S^{-1}FS = S^{+} FS \\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 1 \\ e^{-i\theta} & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 & e^{i\theta} \\ e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\theta} & e^{i\theta} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 1 \\ e^{-i\theta} & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} e^{i\theta} & e^{i\theta} \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{6}$$

(6) 式是对角矩阵，对角线上的元素是本征值。这正是希望得到的结果。它也验证了我们在(i) 中求 $\hat{F}$ 本征值和本征函数的计算的正确性。

问题 1　在表象变换下，薛定谔方程的形式是否改变？

问题 2　在表象变换下，算符的运动方程是否变化？若幺正变换的矩阵 S 显含 t，情况如何？

4. 矩阵 F 的阵迹在幺正变换下不变

矩阵的阵迹在物理上常常和物理量的观测值联系起来。比方说在统计物理学中*，自由能就和正则系综的配分函数联系在一起，而在能量表象中，正则配分函数实际上就是分布函数 $\rho = e^{-\beta\hat{H}}$ 的迹：

* 例如可参看苏汝铿："统计物理学" 复旦大学出版社，1991 年

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta\langle n|\hat{H}|n\rangle} = \mathrm{tr}e^{-\beta\hat{H}} = \mathrm{tr}\rho \quad (4.3.34)$$

式中 $|n\rangle$ 记 $\hat{H}$ 的第 n 个本征态。可以证明，和 $\hat{F}$ 的本征值相似，$\hat{F}$ 的阵迹在表象变换下不变。的确，在表象变换下，算符 F 变为 $F' = S^{-1}FS$，而

$$\mathrm{tr}F' = \mathrm{tr}(S^{-1}FS) = \mathrm{tr}(FSS^{-1}) = \mathrm{tr}F \quad (4.3.35)$$

$\hat{F}$ 的阵迹 $\mathrm{tr}F$ 与所取的表象无关。

5. 含时间的幺正变换

一般说来，幺正变换的幺正矩阵 S 可以是时间 t 的函数。本节将证明，波函数随时间的变化可以用一个含时间的幺正变换给出。决定波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 随时间变化的薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad (4.3.36)$$

若已知初始时刻 $t=0$ 时的波函数为 $\psi(0)$，原则上可以通过求解 (4.3.36) 式给出以后任何时刻的波函数 $\psi(t)$，设 $\psi(t)$ 和 $\psi(0)$ 可以通过一个算符 $U(t)$ 联系起来，即

$$\psi(t) = \hat{U}(t)\psi(0) \quad (4.3.37)$$

$\hat{U}(t)$ 称为演化算符。现在来求 $U(t)$ 满足的条件。将(4.3.37) 式代入(4.3.36) 式，注意到 $\psi(0)$ 是任意波函数，可以得出 $U(t)$ 所满足的方程为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{U}}{\partial t} = \hat{H}U \quad (4.3.38)$$

算符 $\hat{U}(t)$ 所满足的初始条件是

$$U(0) = 1 \quad (4.3.39)$$

若 $\hat{H}$ 不显含 t，满足 $U(0)=1$ 条件的方程(4.3.38) 的解为

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \tag{4.3.40}$$

显然$\hat{U}(t)$是幺正算符，因为$\hat{U}^{+}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = U^{-1}(t)$。$U(t)$所对应的矩阵是幺正矩阵。

§4.4 狄拉克符号

前面曾指出，一个量子态相当于一个态矢量。在希尔伯特空间中选定一组基矢，即选定表象后，它可以用在这组基矢上的投影即矢量的分量表示，这就是波函数。与高等数学中表示一个矢量，可以不用它的分量而直接用矢量$\boldsymbol{a}$表示相似，在量子力学中表示一个量子态也可以不引进具体的表象，不用波函数，直接用矢量的符号表示。而且，还可以直接引进矢量运算，例如标量积等等。这就是狄拉克符号。

以符号$|\rangle$表示一个态矢量，称为*刃矢*，或简称*刃*(ket)。为表示某一个确定的刃矢A，常将A写在$|\rangle$中；即$|A\rangle$。由于量子力学中的波函数可以是复数，或者说，希尔伯特空间是复空间，因此相应的态矢量是个复矢量。故而除了刃矢$|\rangle$外，也可以用它的共轭复式来表示，记作$\langle|$，称为*刁矢*，或简称*刁*(bra)。表示一个确定刁矢B的狄拉克符号是$\langle B|$。如同一个复数的实部和虚部(或取为复数和它的共轭复数)是两个独立的部分一样，刃矢和刁矢也是两种性质不同的相互独立的矢量。选定表象后，它们在同一表象中的相应分量互为共轭复数。例如选定Q表象，$|A\rangle$在Q表象中的分量为$(a_1, a_2, \cdots, a_n, \cdots)$，可将它们排成一个列矩阵$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \cdots \\ a_n \end{pmatrix}$。这就是波函数。$\langle A|$在$Q$表象中的分量为$(a_1^*, a_2^*, \cdots, a_n^*, \cdots)$，可将它们排成一个行矩阵。$\langle A|$是$|A\rangle$是共轭矢量。

现在讨论用狄拉克符号对态矢、算符等的表示和进行态矢量

运算：

(1) 标量积

在同一表象中，$|A\rangle$ 和 $\langle B|$ 相应的分量的乘积之和称为 $|A\rangle$ 与 $\langle B|$ 的标量积，简称标积。记作

$$\langle B|A\rangle \equiv \sum_n a_n b_n^* \tag{4.4.1}$$

显然，标量积满足：

$$\langle B|A\rangle^* = \langle A|B\rangle \tag{4.4.2}$$

若 $\langle B|A\rangle = 0$，则称态矢量 $|A\rangle$ 和 $|B\rangle$ 正交。归一条件为

$$\langle A|A\rangle = 1 \tag{4.4.3}$$

若 $|A\rangle$，$|B\rangle$ 为某一算符 $\hat{F}$ 对应于本征值 i 和 j 的本征态，将 $|A\rangle$ 和 $|B\rangle$ 分别记为 $|i\rangle$ 和 $|j\rangle$，则其正交归一条件为

$$\langle i|j\rangle = \delta_{ij} \tag{4.4.4}$$

若能谱为连续谱，比方在 x 表象中，x 的本征函数的正交归一条件是

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \tag{4.4.5}$$

在 p 表象中，p 的正交归一条件是

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p - p') \tag{4.4.6}$$

(2) 完备系和态矢量的狄拉克符号表示

由于厄米算符 $\hat{Q}$ 的本征函数组成完备系，因而表示这些本征函数的刃矢（或刁矢）也组成完备系，记为 $\{|k\rangle\}$（或 $\{\langle k|\}$）。态矢量 $|\psi\rangle$ 可用这套刃矢展开：

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k |k\rangle \tag{4.4.7}$$

展开系数 a_k 为

$$a_k = \langle k | \psi \rangle \tag{4.4.8}$$

代入(4.4.7)式得

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle \tag{4.4.9}$$

由(4.4.9)式可见，定义算符 P_k，令

$$P_k \equiv |k\rangle\langle k| \tag{4.4.10}$$

它对任何矢量的运算，相当于把这个矢量投影到基矢 $|k\rangle$ 上去，使它变成在基矢 $|k\rangle$ 方向上的分量，即

$$P_k|\psi\rangle = |k\rangle\langle k|\psi\rangle = a_k|k\rangle \tag{4.4.11}$$

P_k 称为投影算符。由(4.4.9)式还可看出，由于 $|\psi\rangle$ 任意，有

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = 1 \tag{4.4.11$'$}$$

(4.4.11)式就是本征函数的封闭性。如果是坐标表象，本征函数是连续谱本征函数，封闭性可写成

$$\int \mathrm{d}x' \, |x'\rangle\langle x'| = 1 \tag{4.4.12}$$

如果是动量表象，封闭性可写成

$$\int \mathrm{d}p \, |p\rangle\langle p| = 1 \tag{4.4.13}$$

如果在某一本征函数系既有分立谱又有连续谱，封闭性表示为

$$\sum_k |k\rangle\langle k| + \int \mathrm{d}q \, |q\rangle\langle q| = 1 \tag{4.4.14}$$

在 Q 表象中，态 $|\psi\rangle$ 和 $|\phi\rangle$ 的标积可写成：

$$|\psi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\psi\rangle = \sum_k a_k|k\rangle$$

$$|\phi\rangle = \sum_k |k\rangle\langle k|\phi\rangle = \sum_k b_k|k\rangle$$

$$\langle\phi|\psi\rangle = \sum_{jk}\langle\phi|j\rangle\langle j|k\rangle\langle k|\psi\rangle$$

$$= \sum_{jk} b_j^* \langle j|k\rangle\langle k|\psi\rangle = \sum_{jk} b_j^* \delta_{jk} a_k$$

$$= \sum_{k} b_k^* a_k \tag{4.4.1$'$}$$

这正是(4.4.1)式，如果选择的表象是 x 表象，其本征函数是 δ 函数，波函数 $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$，在 x 表象 $\langle\phi|\psi\rangle$ 的内积是

$$\langle\phi|\psi\rangle = \int dx \langle\phi|x\rangle\langle x|\psi\rangle = \int \phi^*(x)\psi(x)dx \tag{4.4.15}$$

(3) 算符的狄拉克符号表示

算符$\hat{F}$ 作用在态矢量 $|\psi\rangle$ 中，得出另一个态矢量 $|\phi\rangle$

$$|\phi\rangle = \hat{F}\,|\psi\rangle \tag{4.4.16}$$

如同在矢量空间中通过一个运算将一个矢量变成另一个矢量一样，此式并未选定具体的表象。

现在在 Q 表象中将算符$\hat{F}$ 用狄拉克符号表示出来，由

$$\langle k|\phi\rangle = \langle k|\,\hat{F}\,|\psi\rangle = \sum_{j}\langle k|\,\hat{F}\,|j\rangle\langle j|\psi\rangle \tag{4.4.17}$$

在上式的最后一步用了(4.4.11)$'$ 式。(4.4.17) 式其实就是公式 $b_k = \sum_j F_{kj} a_j$ 的狄拉克符号表示，而

$$F_{kj} = \langle k|\,\hat{F}\,|j\rangle \tag{4.4.18}$$

就是公式 $F_{kj} = \int u_k^*\,\hat{F}\,u_j dx$ 的狄拉克符号表示。

$\hat{F}$ 的本征方程

$$\hat{F}\,|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle \tag{4.4.19}$$

在$\hat{Q}$ 表象中的表示是

$$\langle k|\hat{F}|\psi\rangle = \lambda\langle k|\psi\rangle \tag{4.4.20}$$

即

$$\sum_j \langle k|\hat{F}|j\rangle\langle j|\psi\rangle = \sum_j F_{kj}a_j = \lambda a_k \tag{4.4.21}$$

或写成

$$\sum_j [\langle k|\hat{F}|j\rangle - \lambda\langle k|j\rangle]\langle j|\psi\rangle = 0 \tag{4.4.22}$$

(4.4.22) 式是(4.2.13) 式的狄拉克符号表示。特别若$\hat{F}$ 就是哈密顿算符$\hat{H}$,薛定谔方程可写为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\,|\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}\,|\psi\rangle \tag{4.4.23}$$

在$\hat{Q}$ 表象中:

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle k|\psi\rangle = \langle k|H|\psi\rangle = \sum_j \langle k|H|j\rangle\langle j|\psi\rangle \tag{4.4.23$'$}$$

(4.4.23)′ 式就是(4.2.16) 式。定态的薛定谔方程的矩阵形式用狄拉克符号写出是

$$\sum_j [\langle k|\hat{H}|j\rangle - E\langle k|j\rangle]\langle j|\psi\rangle = 0 \tag{4.4.24}$$

平均值公式是

$$\langle F\rangle = \langle\psi|\hat{F}|\psi\rangle \tag{4.4.25}$$

在 Q 表象中,(4.4.25) 式为

$$\langle F\rangle = \sum_{kj}\langle\psi|k\rangle\langle k|\hat{F}|j\rangle\langle j|\psi\rangle \tag{4.4.26}$$

(4) 表象变换的狄拉克符号表示

设 A 表象的基矢为 $|m\rangle$,B 表象的基矢为 $|\alpha\rangle$,$|\psi\rangle$ 在 A 表象中

的表示为

$$a_m = \langle m|\psi\rangle \tag{4.4.27}$$

在 B 表象中的表示为

$$b_\alpha = \langle \alpha|\psi\rangle \tag{4.4.28}$$

显然有

$$\langle m|\psi\rangle = \sum_\alpha \langle m|\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle \tag{4.4.29}$$

方程(4.4.29)式其实就是公式 $a_m = \sum_\alpha S_{m\alpha}b_\alpha$，即(4.3.26)式。因此 $S_{m\alpha} = \langle m|\alpha\rangle$ 是 B 表象的基矢在 A 表象的投影，$S_{m\alpha}$ 正是幺正变换所对应的幺正矩阵。这正是(4.3.5)式。

(5) 对于狄拉克符号，我们列出一个它和普通 x 表象表示的对照表如表 4.4.1。

表 4.4.1　狄拉克符号对照表

	一般表示	狄拉克符号表示
量子态 ψ		$\|\psi\rangle$ 或 $\langle\psi\|$
波函数	$\psi(x)$	$\langle x\|\psi\rangle$
算符 $\hat{F}$	$\hat{F}\left(x,\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x) = \phi(x)$	$\langle\hat{F}\|\psi\rangle = \|\phi\rangle$ $\langle x\|\hat{F}\|\psi\rangle = \langle x\|\phi\rangle$
薛定谔方程	$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi(x)}{\partial t} = H\psi(x)$	$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\|\psi\rangle}{\partial t} = H\|\psi\rangle$ $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle x\|\psi\rangle = \langle x\|H\|\psi\rangle$
本征方程	$\hat{F}u_n(x) = \lambda u_n(x)$ $\sum_j(F_{kj} - \lambda\delta_{kj})a_j = 0$	$\hat{F}\|n\rangle = \lambda\|n\rangle$ $\hat{F}\langle x\|n\rangle = \lambda\langle x\|n\rangle$ $\sum_j[\langle k\|\hat{F}\|j\rangle - \lambda\langle k\|j\rangle]\langle j\|\psi\rangle = 0$
正交归一条件	$\int u_n^*(x)u_m(x)\mathrm{d}x = \delta_{nm}$	$\langle n\|m\rangle = \delta_{nm}$ $\int\langle n\|x\rangle\langle x\|m\rangle\mathrm{d}x = \delta_{mn}$

续表

	一　般　表　示	狄拉克符号表示
波函数展开式	$\psi(x)=\sum_n a_n u_n(x)$	$\langle x\vert\psi\rangle=\sum_n\langle x\vert n\rangle\langle n\vert\psi\rangle$
	$a_n=\int u_n^*(x)\psi(x)\mathrm{d}x$	$\langle n\vert\psi\rangle=\int\langle n\vert x\rangle\langle x\vert\psi\rangle\mathrm{d}x$
幺正变换	$S_{m\alpha}=\int u_m^*(x)\phi_\alpha(x)\mathrm{d}x$	$S_{m\alpha}=\langle m\vert\alpha\rangle=\int\langle m\vert x\rangle\mathrm{d}x\langle x\vert\alpha\rangle$

§4.5　线性谐振子和占有数表象

作为用矩阵力学求解问题的一个例子，本节讨论线性谐振子的矩阵求解。线性谐振子的哈密顿算符是

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{4.5.1}$$

算符 x 和 $\hat{p}$ 满足泊松关系

$$\{x,\hat{p}\}=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x,\hat{p}]=1 \tag{4.5.2}$$

利用对易关系公式

$$[x,\hat{p}^2]=[x,\hat{p}]\hat{p}+\hat{p}[x,\hat{p}] \tag{4.5.3}$$

可求得算符 x 和 $\hat{p}$ 的运动方程分别为

$$\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t}=\{\hat{x},\hat{H}\}=\frac{1}{2\mathrm{i}\hbar m}[\hat{x},\hat{p}^2]=\frac{\hat{p}}{m} \tag{4.5.4}$$

$$\frac{\mathrm{d}\hat{p}}{\mathrm{d}t}=\{\hat{p},\hat{H}\}=\frac{m\omega^2}{2\mathrm{i}t}[\hat{p},\hat{x}^2]=-m\omega^2\hat{x} \tag{4.5.5}$$

(4.5.4) 式和(4.5.5) 式的物理意义是显明的。(4.5.4) 式就是动量 $\hat{p}=m\hat{v}=m\frac{\mathrm{d}\hat{x}}{\mathrm{d}t}$，而(4.5.5) 式就是$\frac{\mathrm{d}\hat{p}}{\mathrm{d}t}=-\nabla U$，因为 $U=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$。

引入无量纲算符

$$\hat{Q}=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\hat{x},\quad \hat{P}=\frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}}\hat{p} \tag{4.5.6}$$

线性谐振子的哈密顿算符(4.5.1)式可改写为

$$\hat{H}=\frac{\hbar\omega}{2}[\hat{P}^2+\hat{Q}^2] \tag{4.5.7}$$

在(4.5.7)式中，$\hat{P}$ 和$\hat{Q}$ 以完全同等的方式出现。引入两个新的算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$，令

$$\hat{a}=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q}+\mathrm{i}\hat{P})=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\hat{x}+\frac{\mathrm{i}}{m\omega}\hat{p}\right) \tag{4.5.8}$$

$$\hat{a}^+=\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{Q}-\mathrm{i}\hat{P})=\left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\hat{x}-\frac{\mathrm{i}}{m\omega}\hat{p}\right) \tag{4.5.9}$$

这些算符之间满足的对易关系是

$$[\hat{Q},\hat{P}]=\frac{1}{\hbar}[\hat{x},\hat{p}]=\mathrm{i} \tag{4.5.10}$$

$$[\hat{a},\hat{a}^+]=\frac{1}{2}[\hat{Q}+\mathrm{i}\hat{P},\hat{Q}-\mathrm{i}\hat{P}]=-\mathrm{i}[\hat{Q},\hat{P}]=1 \tag{4.5.11}$$

$$[\hat{a},\hat{a}^+\hat{a}]=[\hat{a},\hat{a}^+]\hat{a}=\hat{a} \tag{4.5.12}$$

$$[\hat{a}^+,\hat{a}^+\hat{a}]=\hat{a}^+[\hat{a}^+,\hat{a}]=-\hat{a}^+ \tag{4.5.13}$$

利用(4.5.7)，(4.5.8)和(4.5.9)式，可以将坐标算符，动量算符和哈密顿算符用 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 表示成：

$$\hat{x}=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}(\hat{a}+\hat{a}^+) \tag{4.5.14}$$

$$\hat{p}=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(\hat{a}-\hat{a}^+) \tag{4.5.15}$$

$$\hat{H}=\hbar\omega\left[\hat{a}^{+}\hat{a}+\frac{1}{2}\right] \tag{4.5.16}$$

在(4.5.16)式中，只出现算符$\hat{a}$和$\hat{a}^{+}$的$\hat{a}^{+}\hat{a}$项，不出现$\hat{a}^{+}\hat{a}^{+}$及$\hat{a}\hat{a}$等项。设若算符$\hat{a}^{+}\hat{a}$具有本征值$n, n=0,1,2,\cdots$，(4.5.16)式将直接给出谐振子的能谱$\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$，而且，$\hat{H}$的本征态也就是$\hat{a}^{+}\hat{a}$的本征态。

现在来证明上述说法成立。记$\hat{H}$的本征方程为

$$\hat{H}\,|H'\rangle=H'|H'\rangle \tag{4.5.17}$$

则由(4.5.16)式得

$$\begin{aligned}\hbar\omega\langle H'|\hat{a}^{+}\hat{a}\,|H'\rangle&=\langle H'|\,\hat{H}-\frac{1}{2}\hbar\omega|H'\rangle\\&=\left(H'-\frac{1}{2}\hbar\omega\right)\langle H'|H'\rangle\\&=H'-\frac{1}{2}\hbar\omega\end{aligned} \tag{4.5.18}$$

又因$\langle H'|\hat{a}^{+}\hat{a}\,|H'\rangle$本身就是$a|H'\rangle$的模的平方，故有

$$\langle H'|a^{+}a|H'\rangle\geqslant 0 \tag{4.5.19}$$

由(4.5.18)及(4.5.19)式得

$$H'-\frac{1}{2}\hbar\omega\geqslant 0 \tag{4.5.20}$$

即

$$H'\geqslant\frac{1}{2}\hbar\omega \tag{4.5.21}$$

等号只在$|H'\rangle$满足$a|H'\rangle=0$时才成立。H'最小的值，即$\hat{H}$最低的本征值为$\frac{1}{2}\hbar\omega$。

为求出其他的本征值，由(4.5.12)及(4.5.16)式，有

$$[\hat{a},\hat{H}] = \hbar\omega\hat{a} \tag{4.5.22}$$

即

$$\hat{a}\hat{H} = \hat{H}\hat{a} + \hbar\omega\hat{a}$$

$$\hat{H}\hat{a}|H'\rangle = (\hat{a}\hat{H} - \hbar\omega\hat{a})|H'\rangle = (H' - \hbar\omega)a|H'\rangle \tag{4.5.23}$$

(4.5.23)式表明,$\hat{a}|H'\rangle$ 也是$\hat{H}$ 的本征态,而且相应的本征值是 $H' - \hbar\omega$。若 H' 是$\hat{H}$ 的本征值,则 H',$H' - \hbar\omega$,$H' - 2\hbar\omega$,…,$\frac{1}{2}\hbar\omega$ 也是$\hat{H}$ 的本征值。

同理,利用(4.5.13)和(4.5.16)式,得

$$[\hat{a}^+,\hat{H}] = -\hbar\omega\hat{a}^+ \tag{4.5.24}$$

$$\hat{H}\hat{a}^+|H'\rangle = (\hat{a}^+\hat{H} + \hbar\omega\hat{a}^+)|H'\rangle = (H' + \hbar\omega)\hat{a}^+|H'\rangle \tag{4.5.25}$$

因此,$a^+|H'\rangle$ 也是$\hat{H}$ 的本征态,相应的本征值为 $H' + \hbar\omega$。亦即 $H' + \hbar\omega$,$H' + 2\hbar\omega$,…,也是$\hat{H}$ 的本征值。而且这个本征值系列只有当 $\hat{a}^+|H'\rangle = 0$ 时才会中断。但事实上 $\hat{a}^+|H'\rangle$ 不可能为零,因为由(4.5.11)和(4.5.16)式得

$$\begin{aligned}\hbar\omega\langle H'|\hat{a}\hat{a}^+|H'\rangle &= \hbar\omega\langle H'|(1 + \hat{a}^+\hat{a})|H'\rangle \\ &= \langle H'|(\hat{H} + \frac{1}{2}\hbar\omega)|H'\rangle \\ &= H' + \frac{1}{2}\hbar\omega\end{aligned} \tag{4.5.26}$$

若 $\hat{a}^+|H'\rangle = 0$,则(4.5.26)式右端为零,从而得出 $H' = -\frac{1}{2}\hbar\omega$。这和 H' 的最低的本征值为$\frac{1}{2}\hbar\omega$,即(4.5.21)式矛盾。因此本征值

系列$\frac{1}{2}\hbar\omega,\cdots,H'-\hbar\omega,H',H'+\hbar\omega,\cdots$ 无上界。$\hat{H}$ 的本征值谱是

$$\frac{1}{2}\hbar\omega,\frac{3}{2}\hbar\omega,\cdots=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\quad(n=0,1,2,\cdots)\tag{4.5.27}$$

这正是我们熟知的线性谐振子的结果。在$\hat{H}$ 自身的表象中，$\hat{H}$ 所对应的矩阵是

$$\hat{H}=\begin{pmatrix}\frac{1}{2}\hbar\omega & & \\ & \frac{3}{2}\hbar\omega & \\ & & \ddots\end{pmatrix}\tag{4.5.28}$$

现在来求在能量表象中 $\hat{a},\hat{a}^{+},\hat{x},\hat{p}$ 的矩阵表示。为方便起见，以 $|0\rangle,|1\rangle,\cdots,|n\rangle\cdots$ 记$\hat{H}$ 的本征值分别为$\frac{1}{2}\hbar\omega$, $\frac{3}{2}\hbar\omega,\cdots$, $\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega,\cdots$ 等的本征矢，即

$$\hat{H}\,|0\rangle=\frac{1}{2}\hbar\omega|0\rangle\tag{4.5.29}$$

$$\hat{H}\,|n\rangle=\left(n+\frac{1}{2}\hbar\omega\right)|n\rangle\tag{4.5.30}$$

为求出算符 $\hat{a}^{+}$ 在能量表象中的矩阵表示$\langle n|a^{+}\,|m\rangle$，先计算矩阵元

$$\begin{aligned}\langle n|\,\hat{H}\,\hat{a}^{+}\,|m\rangle&=\langle n|\hat{a}^{+}\,\hat{H}+\hbar\,\omega\hat{a}^{+}\,|m\rangle\\&=\left[\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega+\hbar\,\omega\right]\langle n|\hat{a}^{+}\,|m\rangle\\&=\left(m+\frac{3}{2}\right)\hbar\,\omega\langle n|\hat{a}^{+}\,|m\rangle\end{aligned}\tag{4.5.31}$$

另外，由(4.5.30)式，又直接可得

$$\langle n|\hat{H}a^{+}|m\rangle=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\langle n|a^{+}|m\rangle \tag{4.5.32}$$

由(4.5.31)和(4.5.32)式有

$$\left[\left(m+\frac{3}{2}\right)\hbar\omega-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right]\langle n|a^{+}|m\rangle=0 \tag{4.5.33}$$

或写成

$$(m-n+1)\hbar\omega\langle n|\hat{a}^{+}|m\rangle=0 \tag{4.5.34}$$

即

$$\langle n|a^{+}|m\rangle=\begin{cases}0 & m\neq n-1\\ \neq 0 & m=n-1\end{cases} \tag{4.5.35}$$

同理，对于算符 $\hat{a}$ 的矩阵元，有

$$\langle n|\hat{H}\hat{a}|m\rangle=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\langle n|\hat{a}|m\rangle \tag{4.5.36}$$

以及

$$\begin{aligned}\langle n|\hat{H}\hat{a}|m\rangle&=\langle n|(\hat{a}\hat{H}-\hbar\omega\hat{a})|m\rangle\\&=\left(m+\frac{1}{2}-1\right)\hbar\omega\langle n|\hat{a}|m\rangle\\&=\left(m-\frac{1}{2}\right)\hbar\omega\langle n|\hat{a}|m\rangle\end{aligned} \tag{4.5.37}$$

比较(4.5.36)及(4.5.37)式得

$$(n-m+1)\hbar\omega\langle n|\hat{a}|m\rangle=0 \tag{4.5.38}$$

即

$$\langle n|\hat{a}|m\rangle=\begin{cases}0 & m\neq n+1\\ \neq 0 & m=n+1\end{cases} \tag{4.5.39}$$

综合(4.5.35)及(4.5.39)式，对于算符 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$，只有矩阵元 $\langle n|\hat{a}^+|n-1\rangle$ 及 $\langle n|\hat{a}|n+1\rangle$ 不为零。现在来求这些矩阵元的数值。由对易关系(4.5.11)式得

$$\langle 0|\hat{a}\hat{a}^+|0\rangle - \langle 0|\hat{a}^+\hat{a}|0\rangle = 1 \qquad (4.5.40)$$

再由本征函数得 $|n\rangle,(n=0,1,2,\cdots)$ 的封闭性，有

$$\sum_n \langle 0|\hat{a}|n\rangle\langle n|\hat{a}^+|0\rangle - \sum_n \langle 0|\hat{a}^+|n\rangle\langle n|\hat{a}|0\rangle = 1 \qquad (4.5.41)$$

利用(4.5.35)及(4.5.39)式，可将(4.5.41)写成

$$\langle 0|\hat{a}|1\rangle\langle 1|\hat{a}^+|0\rangle = 1 \qquad (4.5.42)$$

即

$$|\langle 0|\hat{a}|1\rangle|^2 = |\langle 1|\hat{a}^+|0\rangle|^2 = 1 \qquad (4.5.43)$$

同理，由

$$\langle n|\hat{a}\hat{a}^+|n\rangle - \langle n|\hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = 1 \qquad (4.5.44)$$

得

$$\langle n|\hat{a}|n+1\rangle\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle - \langle n|\hat{a}^+|n-1\rangle\langle n-1|\hat{a}|n\rangle = 1 \qquad (4.5.45)$$

或写成

$$\begin{aligned} |\langle n|\hat{a}|n+1\rangle|^2 = |\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle|^2 &= 1 + |\langle n|\hat{a}^+|n-1\rangle|^2 \\ &= 1 + |\langle n-1|\hat{a}|n\rangle|^2 \end{aligned} \qquad (4.5.46)$$

对(4.5.46)式逐次递推后，得

$$|\langle n|\hat{a}|n+1\rangle|^2 = |\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle|^2 = n+1 \qquad (4.5.47)$$

即 $\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 的矩阵元为

$$\langle n|\hat{a}|n+1\rangle = \sqrt{n+1} \tag{4.5.48}$$

$$\langle n+1|\hat{a}^+|n\rangle = \sqrt{n+1} \tag{4.5.49}$$

由(4.5.43),(4.5.48)及(4.5.49)式,我们最后得出算符$\hat{a}$和$\hat{a}^+$所对应的矩阵是

$$\hat{a} = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{pmatrix},$$

$$\hat{a}^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{pmatrix} \tag{4.5.50}$$

(4.5.50)式表明,$\hat{a}$和$\hat{a}^+$所对应的矩阵都不是厄米矩阵,$\hat{a}$和$\hat{a}^+$都不是厄米算符。但算符$\hat{a}^+\hat{a}\equiv\hat{n}$是厄米算符。而且由公式(4.5.16)式可见,它的本征态就是$\hat{H}$的本征态,相应的本征值是n

$$\hat{n}|n\rangle = \hat{a}^+\hat{a}|n\rangle = n|n\rangle \tag{4.5.51}$$

算符$\hat{n}=\hat{a}^+\hat{a}$称为粒子数算符。本征方程(4.5.51)式也可以作这种理解:想象谐振子体系为许多能量为$\hbar\omega$的"准粒子"的集合,具有n个准粒子的态记为$|n>$,粒子数算符$\hat{n}$作用于本征态$|n\rangle$上,其相应的本征值为粒子数n。显然,态$|n\rangle$不是算符$\hat{a}$或$\hat{a}^+$的本征态。但如(4.5.25)式所示,$\hat{a}^+|n>$也是$\hat{H}$的本征态,相应的本征值为$(n+1)\hbar\omega$。引入准粒子概念后,相应的态是$|n+1\rangle$。因此有

$$\hat{a}^+|n\rangle = \xi(n)|n+1\rangle \tag{4.5.52}$$

因为$\hat{a}^+|n\rangle$和$|n+1\rangle$是同一个态,(4.5.52)式中的$\xi(n)$是特定

的依赖于 n 的常数。

同理，由(4.5.23)式可得 $\hat{a}\,|n\rangle$ 也是 $\hat{H}$ 的本征态，但相应的本征值为 $(n-1)\hbar\omega$，相应的态是 $|n-1\rangle$：

$$\hat{a}\,|n\rangle = \lambda(n)\,|n-1\rangle \tag{4.5.53}$$

(4.5.52)和(4.5.53)式的共轭方程是

$$\langle n|\hat{a} = \xi^*(n)\langle n+1| \tag{4.5.54}$$

$$\langle n|\hat{a}^+ = \lambda^*(n)\langle n-1| \tag{4.5.55}$$

将(4.5.52)式与(4.5.54)式，(4.5.55)式与(4.5.53)式分别作内积，得

$$\langle n|\hat{a}\,\hat{a}^+\,|n\rangle = \xi^*\xi = \langle n|(\hat{a}^+\,\hat{a}+1)|n\rangle = n+1 \tag{4.5.56}$$

$$\langle n|\hat{a}^+\,\hat{a}\,|n\rangle = \lambda^*\lambda = n \tag{4.5.57}$$

适当选择 $|n\rangle$ 的相因子，以使 ξ 和 λ 为非负实数，由(4.5.56)及(4.5.57)式得

$$\xi(n) = \sqrt{n+1}, \qquad \lambda(n) = \sqrt{n} \tag{4.5.58}$$

将(4.5.58)式代入(4.5.52)及(4.5.53)式，得

$$\hat{a}^+\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \tag{4.5.59}$$

$$\hat{a}\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \tag{4.5.60}$$

(4.5.59)式表明，算符 $\hat{a}^+$ 作用在具有 n 个准粒子的态 $|n\rangle$ 后，将变为具有 $n+1$ 个准粒子的态 $|n+1\rangle$。算符 $\hat{a}^+$ 的作用相当于产生一个粒子，因此，$\hat{a}^+$ 称为**产生算符**。同理，由(4.5.60)式可见，算符 $\hat{a}$ 作用在具有 n 个准粒子的态 $|n\rangle$ 后，将变为具有 $n-1$ 个准粒子的态 $|n-1\rangle$。算符 $\hat{a}$ 的作用相当于湮灭一个粒子。$\hat{a}$ 称为**湮灭算符**。

事实上，以态 $\langle n+1|$ 及 $\langle n-1|$ 左乘(4.5.59)及(4.5.60)式

后，马上得出(4.5.49)和(4.5.48)式。我们之所以用两种不同的方式推导，是希望读者能通过这些推导更加熟悉产生算符 $\hat{a}^+$ 和湮灭算符 $\hat{a}$ 的运算。$\hat{a}$ 和 $\hat{a}^+$ 以及粒子数算符 $\hat{n}=\hat{a}^+\hat{a}$ 在二次量子化表象以及多粒子体系的量子统计理论中有十分重要的作用。

由于 $\hat{n}$ 是厄米算符，因而它的本征态 $|n\rangle$，$(n=1,2,\cdots)$ 组成正交、归一、完备、封闭系。以 $\hat{n}$ 的本征函数系为基底给出的表象称为**粒子数表象**(或称**占有数表象**)。由(4.5.16)式可以看出，对于线性谐振子，$\hat{H}$ 和 $\hat{n}$ 对易，粒子数表象就是能量表象。在粒子数表象中，坐标算符 $\hat{x}$ 和动量算符 $\hat{p}$ 对应的矩阵是

$$\hat{x}=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}(\hat{a}+\hat{a}^+)$$

$$=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{pmatrix} \tag{4.5.61}$$

$$\hat{p}=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(\hat{a}-\hat{a}^+)$$

$$=\frac{1}{\mathrm{i}}\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \end{pmatrix} \tag{4.5.62}$$

这两个矩阵都是厄米矩阵。

问题1 写出在粒子数表象中算符 $\hat{P}$ 和 $\hat{Q}$ 对应的矩阵。这些矩阵是否厄米矩阵？

问题2 我们注意到在线性谐振子的哈密顿算符

$\hat{H}=\dfrac{\hat{p}^2}{2m}+\dfrac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$ 中，将 x 和 $\dfrac{p}{m\omega}$ 互换，$\hat{H}$ 不变。试利用这个性质，求出在动量表象线性谐振子的本征函数 $c(p)$。

§4.6　受迫谐振子和相干态

在量子场论和激光理论等许多领域中，受迫谐振子有着广泛应用。考虑一个在与时间有关的外力的作用下的谐振子，它的哈密顿量是

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-xF(t) \tag{4.6.1}$$

其中 $F(t)$ 是一个 t 的实函数。本节的讨论适用于比(4.6.1)式更广泛的情况：在(4.6.1)式中再加上一项与动量有关的项，本节的讨论仍然成立。为此，推广(4.6.1)式为

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2-xF(t)-pG(t) \tag{4.6.2}$$

式中 $G(t)$ 也是一个 t 的实函数。引入变换(4.5.14)及(4.5.15)式，在粒子数表象中，(4.6.2)式为

$$H=\hbar\,\omega\left(\hat{a}^+\hat{a}+\frac{1}{2}\right)+f(t)\hat{a}+f^*(t)\hat{a}^+ \tag{4.6.3}$$

$f(t)$ 是个复函数，满足

$$f(t)=-\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}F(t)+\mathrm{i}\sqrt{\frac{\hbar\, m\omega}{2}}G(t) \tag{4.6.4}$$

通常，在大多数情况下 $f(t)$ 只在一个有限的时间区间 $t_1<t<t_2$ 中不为零，在 $t<t_1$ 及 $t>t_2$ 时，仍然是个自由的不受迫的谐振子。在(4.6.3)式中，产生算符 $\hat{a}^+(t)$ 和湮灭算符 $\hat{a}(t)$ 都是时间的函数，满足等时对易关系：

$$[\hat{a}(t), \hat{a}^{+}(t)] = 1 \tag{4.6.5}$$

算符 $a(t)$ 的运动方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}\hat{a}(t)}{\mathrm{d}t} = [\hat{a}, \hat{H}] = \hbar\omega\hat{a}(t) + f^{*}(t) \tag{4.6.6}$$

或写成

$$\frac{\mathrm{d}\hat{a}(t)}{\mathrm{d}t} + \mathrm{i}\omega\hat{a}(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}f^{*}(t) \tag{4.6.7}$$

(4.6.7) 式是个非齐次的一阶微分方程，一般可用格林函数方法求解。定义格林函数 $G(t-t')$，使它满足方程

$$\frac{\mathrm{d}G(t-t')}{\mathrm{d}t} + \mathrm{i}\omega G(t-t') = \delta(t-t') \tag{4.6.8}$$

则方程(4.6.7) 式的一个特解为

$$\hat{a}(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} G(t-t')f^{*}(t')\mathrm{d}t' \tag{4.6.9}$$

可以这样考虑方程(4.6.8) 式的解：当 $t \neq t'$ 时，$G(t-t')$ 显然与 $\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t')}$ 成正比，当 $t = t'$ 时，它是间断的。因此方程(4.6.8)式的解可以写成推迟格林函数 $G_R(t-t')$ 和超前格林函数 $G_A(t-t')$ 或因果格林函数等形式，其中

$$G_R(t-t') = \theta(t-t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t')} \tag{4.6.10}$$

$$G_A(t-t') = -\theta(t-t')\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t')} \tag{4.6.11}$$

$\theta(t-t')$ 是阶梯函数，满足

$$\theta(t-t') = \begin{cases} 0 & t < t' \\ 1 & t > t' \end{cases} \tag{4.6.12}$$

记 $a_{\mathrm{in}}(t)$ 和 $a_{\mathrm{out}}(t)$ 分别为与 $t < t_1$ 及 $t > t_2$ 时相应于(4.6.7) 式的齐次方程的解。非齐次方程(4.6.7) 式的解总可写成相应的齐次方程的解及(4.6.7) 式的特解之和：

$$\hat{a}(t) = \hat{a}_{\text{in}}(t) - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} G_R(t-t')f^*(t')\mathrm{d}t'$$

$$= \hat{a}_{\text{in}}(t) - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t')}f^*(t')\mathrm{d}t' \tag{4.6.13}$$

及

$$\hat{a}(t) = \hat{a}_{\text{out}}(t) - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} G_A(t-t')f^*(t')\mathrm{d}t'$$

$$= \hat{a}_{\text{out}}(t) + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t')}f^*(t')\mathrm{d}t' \tag{4.6.14}$$

于是，由(4.6.13)及(4.6.14)式得

$$\hat{a}_{\text{out}}(t) = \hat{a}_{\text{in}}(t) - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t')}f^*(t')\mathrm{d}t' \tag{4.6.15}$$

显然，相应于(4.6.7)的齐次方程的解为

$$\hat{a}_{\text{in}}(t) = \hat{a}_{\text{in}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$$

$$\hat{a}_{\text{out}}(t) = \hat{a}_{\text{out}}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}$$

代入(4.6.15)式后，得

$$\hat{a}_{\text{out}} = \hat{a}_{\text{in}} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}g^*(\omega) \tag{4.6.16}$$

其中

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t'}f(t')\mathrm{d}t' \tag{4.6.17}$$

现在问，能否找到一个幺正变换 S，使它满足

$$\hat{a}_{\text{out}} = S^+ \hat{a}_{\text{in}} S \tag{4.6.18}$$

从而直接把 a_{in} 通过幺正变换与 a_{out} 联系起来。如果找出 S，则算符 S 的意义在于提供了体系在 $t < t_1$ 时的状态和在 $t > t_2$ 时的状态之间的联系。为找出 S，先来证明一个算符恒等式：

$$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A},\hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]] + \frac{1}{3!}[\hat{A},[\hat{A},[\hat{A},\hat{B}]]] + \cdots \qquad (4.6.19)$$

式中$\hat{A}$和$\hat{B}$都是算符。$e^{\hat{A}}$是按指数函数的展开式定义的算符$\hat{A}$的函数，满足

$$e^{\hat{A}} = 1 + \frac{\hat{A}}{1!} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \frac{\hat{A}^3}{3!} + \cdots$$

考虑函数

$$\hat{f}(\lambda) = e^{\lambda\hat{A}}\hat{B}e^{-\lambda\hat{A}}$$

则显然有

$$\frac{d\hat{f}(\lambda)}{d\lambda} = \hat{A}\hat{f}(\lambda) - \hat{f}(\lambda)\hat{A} = [\hat{A},\hat{f}(\lambda)] \qquad (4.6.20)$$

$$\frac{d^2 f(\lambda)}{d\lambda^2} = \left[\hat{A},\frac{d\hat{f}(\lambda)}{d\lambda}\right] = [\hat{A},[\hat{A},\hat{f}(\lambda)]] \qquad (4.6.21)$$

等等。由于$\hat{f}(0) = \hat{B}$，将$f(\lambda)$作泰勒展开后，用(4.6.20)，(4.6.21)等式，得

$$f(\lambda) = B + \frac{\lambda}{1!}[A,B] + \frac{\lambda^2}{2!}[A,[A,B]] + \cdots \qquad (4.6.22)$$

在(4.6.22)式中令$\lambda = 1$，就得到(4.6.19)式。

在(4.6.19)式中，取$\hat{A} = -\alpha\hat{a}^+ + \alpha^*\hat{a}$，$\alpha$是个任意的复常数，$\hat{B} = \hat{a}$，有

$$e^{-\alpha\hat{a}^+ + \alpha^*\hat{a}}\hat{a}e^{\alpha\hat{a}^+ - \alpha^*\hat{a}} = \hat{a} + \alpha \qquad (4.6.23)$$

比较(4.6.16)、(4.6.18)及(4.6.23)式，取$\alpha = -ig^*(\omega)/\hbar$后可以看出

$$S = \exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}g^*(\omega)\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+} - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}g(\omega)\hat{a}_{\mathrm{in}}\right] \tag{4.6.24}$$

又因

$$\int_{-\infty}^{+\infty}[f(t)\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}(t) + f^*(t)\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}(t)]\mathrm{d}t$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty}[f(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\hat{a}_{\mathrm{in}} + f^*(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}]\mathrm{d}t$$

$$= g(\omega)\hat{a}_{\mathrm{in}} + g^*(\omega)\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}$$

可改写(4.6.24)式为

$$S = \exp\left\{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}[f(t)\hat{a}_{\mathrm{in}}(t) + f^*(t)\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}(t)]\mathrm{d}t\right\} \tag{4.6.25}$$

问题 1 若将(4.6.24)式中的 $\hat{a}_{\mathrm{in}}$ 和 $\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}$ 改为 $\hat{a}_{\mathrm{out}}$ 和 $\hat{a}_{\mathrm{out}}^{+}$，求 S 的另一个等价的表示式。

利用算符 S，可从体系在 $t < t_1$ 时的初始状态，决定以后在 $t > t_2$ 时的状态。由于受迫的作用只存在于 $t_1 < t < t_2$ 中，在 $t < t_1$ 及 $t > t_2$ 时，哈密顿量仍为谐振子哈密顿量，即

$$H_{\mathrm{in}} = \hbar\,\omega\left(\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}\hat{a}_{\mathrm{in}} + \frac{1}{2}\right) \quad t < t_1 \tag{4.6.26}$$

$$H_{\mathrm{out}} = \hbar\,\omega\left(\hat{a}_{\mathrm{out}}^{-}\hat{a}_{\mathrm{out}} + \frac{1}{2}\right) \quad t > t_2 \tag{4.6.27}$$

算符 $\hat{a}_{\mathrm{in}}^{+}\hat{a}_{\mathrm{in}}$ 及 $\hat{a}_{\mathrm{out}}^{+}a_{\mathrm{out}}$ 具有本征值 $n = 0,1,2,\cdots$，相应的本征矢为 $|n\rangle_{\mathrm{in}}$ 及 $|n\rangle_{\mathrm{out}}$。由算符变换公式(4.6.18)式可知，相应的态矢量的变换公式是

$$|n\rangle_{\mathrm{out}} = S^{+}\,|n\rangle_{\mathrm{in}} \tag{4.6.28}$$

若开始时体系处在基态 $|0\rangle_{\mathrm{in}}$，经过受迫作用后，处于 H_{out} 的第 n 个本征态 $|n\rangle_{\mathrm{out}}$ 的几率振幅 ${}_{\mathrm{out}}\langle n|0\rangle_{\mathrm{in}}$ 是

$$ {}_{\text{out}}\langle n|0\rangle_{\text{in}} = {}_{\text{out}}\langle n|S|0\rangle_{\text{out}} = {}_{\text{in}}\langle n|S|0\rangle_{\text{in}} \tag{4.6.29} $$

为计算 $S|0\rangle$，利用算符公式

$$ e^{A}\cdot e^{B} = e^{A+B+\frac{1}{2}[A,B]} \tag{4.6.30} $$

及(4.6.24)式，得

$$ S|0\rangle = e^{\alpha\hat{a}^{+}-\alpha^{*}\hat{a}}|0\rangle = e^{-|\alpha|^{2}/2}e^{\alpha a^{+}}e^{-\alpha^{*}a}|0\rangle = e^{-|\alpha|^{2}/2}e^{\alpha a^{+}}|0\rangle \tag{4.6.31} $$

在(4.6.31)式的最后一步利用了公式 $\hat{a}\,|0\rangle = 0$。

由(4.5.59)式，得

$$ |n\rangle = (n!)^{-1/2}(\hat{a}^{+})^{n}|0\rangle \tag{4.6.32} $$

于是，从(4.6.31)和(4.6.32)式可给出

$$ \langle n|S|0\rangle = e^{-|\alpha|^{2}/2}\langle n|e^{\alpha\hat{a}^{+}}|0\rangle = e^{-|\alpha|^{2}/2}\frac{\alpha^{n}}{\sqrt{n!}} \tag{4.6.33} $$

将(4.6.33)，(4.6.24)式代入(4.6.29)式，我们得到，在 $t < t_1$ 时处于 H_{in} 基态的振子，经过受迫作用后，在 $t > t_2$ 时处于 H_{out} 的第 n 个激发态的几率是

$$ \left|{}_{\text{out}}\langle n|0\rangle_{\text{in}}\right|^{2} = e^{-|g(\omega)|^{2}/\hbar^{2}}\frac{1}{n!}\left|\frac{g(\omega)}{\hbar}\right|^{2n} \tag{4.6.34} $$

从(4.6.16)式还可得出

$$ \hat{a}_{\text{out}}|0\rangle_{\text{in}} = \alpha|0\rangle_{\text{in}} \tag{4.6.35} $$

这说明 $|0\rangle_{\text{in}}$ 是湮灭算符 $\hat{a}_{\text{out}}$ 的本征态，相应的本征值是 $\alpha = -ig^{*}(\omega)/\hbar$。由于湮灭算符 $\hat{a}_{\text{out}}$ 并非厄米算符，因此它的本征值可以是复数。而且，$g(\omega)$ 由外来的受迫作用决定，是任意的，因此原则上任何复数都可能是 $\hat{a}_{\text{out}}$ 的本征值。进一步，由(4.6.35)式还可得出：

$$ {}_{\text{in}}\langle 0|\hat{a}_{\text{out}}^{+}\hat{a}_{\text{out}}|0\rangle_{\text{in}} = {}_{\text{in}}\langle 0|\hat{a}_{\text{out}}^{+}|0\rangle_{\text{in}}\ {}_{\text{in}}\langle 0|\hat{a}_{\text{out}}|0\rangle_{\text{in}} \tag{4.6.36} $$

即(4.6.36)式左端的矩阵元可以直接分解为两部分连乘。这种因子化说明对于这种特殊的状态不存在量子关联，是一种准经典态。通常也称为相干态。相干态在光学和量子电子学中有极重要的作用。

鉴于相干态的重要性，现在对相干态作一些一般性的讨论：

(1) 相干态是湮灭算符 $\hat{a}$ 的本征态。

$$\hat{a}\ |\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle \tag{4.6.37}$$

它总可表示为下述形式

$$|\alpha\rangle = \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\mathrm{e}^{\alpha a^+}|0\rangle = \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle \tag{4.6.38}$$

的确，只要注意到幺正变换 $S_\alpha = \exp(\alpha a^+ - \alpha^* a)$ 具有性质

$$S_\alpha^+ = S_\alpha^{-1} = S_{-\alpha}$$

因此以湮灭算符 $\hat{a}$ 作用在 $S_\alpha|0\rangle$ 上时，得

$$aS_\alpha|0\rangle = \alpha S_\alpha|0\rangle \tag{4.6.39}$$

再注意到(4.6.31)式和(4.6.33)式，我们就得出(4.6.37)和(4.6.38)式。(4.6.38)式表示，相干态可用无穷多个谐振子的本征态 $|n\rangle$ 的叠加求得。

(2) 相干态波函数是归一的，但不正交。

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle 0|0\rangle = 1 \tag{4.6.40}$$

$$\begin{aligned}\langle\beta|\alpha\rangle &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2-|\beta|^2/2}\langle 0|\mathrm{e}^{\beta^*\hat{a}}\mathrm{e}^{\alpha\hat{a}^+}|0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2-|\beta|^2/2}\langle 0|\mathrm{e}^{\alpha\hat{a}^+}\mathrm{e}^{\beta^*\hat{a}}\mathrm{e}^{\alpha\beta^*}|0\rangle \\ &= \mathrm{e}^{-|\alpha|^2/2-|\beta|^2/2+\alpha\beta^*}\end{aligned} \tag{4.6.41}$$

在上式的最后一步我们利用了公式

$$\mathrm{e}^{\beta^*\hat{a}}|0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(\beta^*\hat{a})^n}{n!}|0\rangle = |0\rangle$$

(4.6.41)式表明，两相干态 $|\alpha\rangle$ 和 $|\beta\rangle$ 并不正交，且

$$|\langle\beta|\alpha\rangle|^2 = \mathrm{e}^{-|\alpha-\beta|^2} \qquad (4.6.42)$$

因 此，在复本征平面中的距离 $|\alpha-\beta|$ 表征两相干态近似正交的程度。

(3) 相干态波函数满足下述封闭性条件：

$$\frac{1}{\pi}\int|\alpha\rangle \mathrm{d}^2\alpha\langle\alpha| = 1 \qquad (4.6.43)$$

现在来证明(4.6.43)式。式中

$$\mathrm{d}^2\alpha = \mathrm{d}\alpha\mathrm{d}\alpha^* = \mathrm{dRe}\alpha\mathrm{dIm}\alpha = |\alpha|\mathrm{d}|\alpha|\mathrm{d}\varphi$$

由(4.6.38)式

$$\begin{aligned}\int\mathrm{d}\alpha^2|\alpha\rangle\langle\alpha| &= \int_0^\infty\mathrm{d}|\alpha|\sum_{nn'}|\alpha|\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\frac{|\alpha|^{n+n'}}{\sqrt{n!n'!}}\mathrm{e}^{-|\alpha|^2+\mathrm{i}(n-n')\varphi}|n\rangle\langle n'|\\ &= \pi\sum_n\int_0^\infty\frac{|\alpha|^{2n}}{n!}\mathrm{e}^{-|\alpha|^2}\mathrm{d}|\alpha|^2|n\rangle\langle n|\\ &= \pi\sum_n|n\rangle\langle n| = \pi \qquad \text{证毕。}\end{aligned}$$

(4) 虽则湮灭算符 $\hat{a}$ 并非厄米算符，本征值 α 一般也是复数，但遍及所有 α 值的相干态系组成过完备系，任何一个相干态都可用其他相干态展开：

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{n}\int\mathrm{d}\beta^2|\beta\rangle\langle\beta|\alpha\rangle = \frac{1}{n}\int\mathrm{d}\beta^2|\beta\rangle\mathrm{e}^{-(|\alpha|^2/2+|\beta|^2/2+\alpha\beta^*)} \qquad (4.6.44)$$

(5) 相干态是满足最小不确定性原理的状态。为说明这一点，先来计算一些主要物理量如粒子数 n，哈密顿量 x,p 等的平均值和涨落。

由 $\hat{a}\,|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$ 及其共轭方程 $\langle\alpha|\hat{a}^+ = \alpha^*\langle\alpha|$，得

$$\langle\hat{n}\rangle = \langle\alpha|\hat{a}^+\hat{a}\,|\alpha\rangle = \alpha^*\alpha\langle\alpha|\alpha\rangle = |\alpha|^2 \qquad (4.6.45)$$

$$\langle\hat{H}\rangle = \left(\langle n\rangle+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega = \left(|\alpha|^2+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega \qquad (4.6.46)$$

而 $\hat{n}^2$ 及 $\hat{H}^2$ 可用 $\hat{a}$ 及 $\hat{a}^+$ 表示为

$$\hat{n}^2 = \hat{a}^+ \hat{a} a^+ \hat{a} = \hat{a}^+ (\hat{a}^+ \hat{a} + 1)\hat{a} = (\hat{a}^+)^2\hat{a}^2 + \hat{n} \tag{4.6.47}$$

$$\hat{H}^2 = \left[\left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\right]^2 = \left(\hat{n}^2 + \hat{n} + \frac{1}{4}\right)\hbar^2\omega^2 \tag{4.6.48}$$

因此它们的平均值是

$$\langle\hat{n}^2\rangle = (\alpha^*)^2\alpha^2 + \alpha^*\alpha = |\alpha|^4 + |\alpha|^2 = \langle n\rangle^2 + \langle n\rangle \tag{4.6.49}$$

$$\langle\hat{H}^2\rangle = \left[\langle\hat{n}^2\rangle + \langle\hat{n}\rangle + \frac{1}{4}\right]\hbar^2\omega^2 = \left[\langle n\rangle^2 + 2\langle n\rangle + \frac{1}{4}\right]\hbar^2\omega^2 \tag{4.6.50}$$

粒子数 n 和能量 H 的平方平均偏差是

$$\Delta n = [\langle n^2\rangle - \langle n\rangle^2]^{1/2} = \langle n\rangle^{\frac{1}{2}} \tag{4.6.51}$$

$$\Delta H = [\langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2]^{1/2} = \langle n\rangle^{\frac{1}{2}}\hbar\omega \tag{4.6.52}$$

相对涨落是

$$\Delta n/\langle\hat{n}\rangle = 1\Big/\langle n\rangle^{\frac{1}{2}} \tag{4.6.53}$$

$$\Delta H/\langle\hat{H}\rangle = \langle n\rangle^{\frac{1}{2}}\Big/\left(\langle n\rangle + \frac{1}{2}\right) \tag{4.6.54}$$

当 $\langle n\rangle$ 越大时，相对涨落越小，这个结果当然是非常合理的。

现在计算 x 和 p 的偏差。利用(4.5.61)及(4.5.62)式将 x 和 p 用产生算符和湮灭算符表示，得

$$x^2 = \frac{\hbar}{2m\omega}[(\hat{a}^+)^2 + \hat{a}^2 + 2\hat{a}^+ \hat{a} + 1] \tag{4.6.55}$$

$$p^2 = \frac{1}{2}m\omega\hbar[2\hat{a}^+ \hat{a} + 1 - \hat{a}^2 - (\hat{a}^+)^2] \tag{4.6.56}$$

因此平均值是

$$\langle x \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}(\alpha^* + \alpha) = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\mathrm{Re}\alpha \tag{4.6.57}$$

$$\langle \hat{p} \rangle = \mathrm{i}\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\alpha^* - \alpha) = \sqrt{2m\omega\hbar}\mathrm{Im}\alpha \tag{4.6.58}$$

$$\begin{aligned}\langle x^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2m\omega}[\alpha^{*2} + \alpha^2 + 2\alpha^*\alpha + 1] \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega}[(\alpha + \alpha^*)^2 + 1]\end{aligned} \tag{4.6.59}$$

$$\begin{aligned}\langle \hat{p}^2 \rangle &= \frac{1}{2}m\omega\hbar[2\alpha^*\alpha + 1 - \alpha^2 - \alpha^{*2}] \\ &= \frac{1}{2}m\omega\hbar[1 - (\alpha - \alpha^*)^2]\end{aligned} \tag{4.6.60}$$

平方平均偏差是

$$\Delta x = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{1/2} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \tag{4.6.61}$$

$$\Delta p = [\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2]^{1/2} = \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} \tag{4.6.62}$$

从而得出

$$\Delta x \Delta p = \hbar/2 \tag{4.6.63}$$

(4.6.63)式表明，相干态是满足最小不确定性原理的状态。而且(4.6.63)式与 α 无关。任何相干态都具有这种特色。

问题2 写出相干态在 x 表象和在 p 表象中的波函数表示式。

问题3 产生算符 $\hat{a}^+$ 的本征态是否也具有与相干态类似的性质？它的本征矢是否归一化？

* § 4.7　密 度 矩 阵

本节将介绍矩阵力学中另一种求平均值的方法，它的好处在于在求平均值过程中，将波函数的位相的影响削弱到最低程度。

为确定起见，讨论一个二能级体系，其结果可以直接推广到多能级。对于一个二能级体系，它的波函数是

$$\chi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} |C_1|e^{i\gamma_1} \\ |C_2|e^{i\gamma_2} \end{pmatrix} \tag{4.7.1}$$

(4.7.1) 表示 χ 依赖于四个实参数 $|C_1|, |C_2|, \gamma_1, \gamma_2$，但是按照波函数统计解释，$\chi$ 实际上只依赖于两个参数：一个是相对几率 $|C_1|^2/|C_2|^2$，另一个是相对位相 γ_1/γ_2。如果波函数 χ 归一：

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1 \tag{4.7.2}$$

χ 就只剩下一个位相任意性：χ 和 $\chi e^{i\alpha}$ (α 是任意实数) 表示同一个态。

为了克服这种位相的任意性，我们来定义一个密度矩阵 ρ，令

$$\rho = \begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix} \tag{4.7.3}$$

密度矩阵 ρ 具有下述性质：

① 它是厄米矩阵；

② 它的阵迹

$$\mathrm{tr}\rho = |C_1|^2 + |C_2|^2 = 1 \tag{4.7.4}$$

③ 算符 $\hat{A}$ 在 χ 态的平均值可写成 $\langle A \rangle = \mathrm{tr}(\rho A)$。

证明：$\langle A \rangle = \chi^+ A\chi = (C_1^*, C_2^*) \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix}$

$$= |C_1|^2 A_{11} + C_1C_2^* A_{21} + C_2C_1^* A_{12} + |C_2|^2 A_{22}$$

$$
\begin{aligned}
&= \mathrm{tr}\begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \\
&= \mathrm{tr}(\rho A) = \mathrm{tr}(A\rho)
\end{aligned} \tag{4.7.5}
$$

只要给出了密度矩阵 ρ，可以直接用(4.7.5)式求出平均值。因此密度矩阵 ρ 起着和波函数 x 相同的作用。都可以通过它们求出力学量的平均值。

④ 对于 2×2 的密度矩阵，可以将它写成另一种形式：

$$
\rho = \frac{1}{2}(I + \boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{\sigma}) \tag{4.7.6}
$$

其中 P_x, P_y, P_z 是三个实数，满足

$$
P_x = 2\mathrm{Re}(C_1^* C_2), \quad P_y = 2\mathrm{Im}(C_1^* C_2), \quad P_z = |C_1|^2 - |C_2|^2 \tag{4.7.7}
$$

I 和 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 是矩阵：

$$
I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \ \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{4.7.8}
$$

⑤ 密度矩阵的本征值是 0 和 1。

密度矩阵的本征值方程是

$$
\begin{pmatrix} |C_1|^2 & C_1C_2^* \\ C_2C_1^* & |C_2|^2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \lambda\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \tag{4.7.9}
$$

(4.7.9)式的可解条件是它的系数行列式为零，即

$$
(|C_1|^2 - \lambda)(|C_2|^2 - \lambda) - C_1C_2^* C_2C_1^* = 0
$$

$$
\lambda(\lambda - 1) = 0 \tag{4.7.10}
$$

λ 的根是 0 和 1。

⑥ ρ 对应于 $\lambda = 1$ 的本征方程是

$$
\rho\chi = \chi \tag{4.7.11}
$$

$$\rho^2 = \frac{1}{2}(I + \boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{\sigma})\frac{1}{2}(I + \boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \frac{1}{4}[I + 2\boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{\sigma} + P^2]$$

$$= \frac{1}{2}(I + \boldsymbol{P}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \rho \qquad (4.7.16)$$

问题 1　对于 $\chi = \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_n \end{pmatrix}$ 的情况，证明 $n \times n$ 的密度矩阵 ρ 仍然满足 $\rho^2 = \rho$。

密度矩阵满足(4.7.14)式的系综称为纯粹系综。量子统计和量子力学最大的不同在于：在量子统计中，统计系综的密度矩阵一般不满足(4.7.14)式。通常这种系综称为混合系综。而在量子力学中，ρ 必须满足(4.7.14)式。

由波函数 χ 满足的薛定谔方程 $\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = H\chi$ 出发，可以求出密度矩阵 ρ 的演化方程。由

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\chi\chi^+}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\chi}{\partial t}\chi^+ + \chi\frac{\partial\chi^+}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}H\chi\chi^+ - \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\chi\chi^+H \qquad (4.7.17)$$

得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\rho}{\partial t} = H\rho - \rho H = [H,\rho] \qquad (4.7.18)$$

(4.7.18)式是 ρ 随时间变化的演化方程式。

问题 2　利用(4.7.5)和(4.7.18)式，证明 $\langle A\rangle$ 随时间的变化满足(3.7.4)式。

最后再对公式(4.7.6)式作些说明。σ_x 在态 χ 的平均值是

$$\langle\sigma_x\rangle = \mathrm{tr}(\rho\sigma_x) = \frac{1}{2}\mathrm{tr}\sigma_x + \frac{1}{2}\boldsymbol{P}\cdot\mathrm{tr}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\sigma_x)$$

$$= \frac{1}{2}P_x\mathrm{tr}(\sigma_x^2) \qquad (4.7.19)$$

又因 $\sigma_x^2 = I$，因此 $\langle \sigma_x \rangle = P_x$。同理，$\langle \sigma_y \rangle = P_y$，$\langle \sigma_z \rangle = P_z$，即

$$\boldsymbol{P} = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle = \mathrm{tr}(\rho \boldsymbol{\sigma}) = \mathrm{tr}(\boldsymbol{\sigma} \rho) \tag{4.7.20}$$

由(4.7.6)和(4.7.11)式又可得出

$$\boldsymbol{P} \cdot \boldsymbol{\sigma} \chi = \chi \tag{4.7.21}$$

因此 $\boldsymbol{P}$ 的物理意义是一个态 χ 的极化矢量。它指向 $\boldsymbol{\sigma}$ 的方向。

* §4.8 薛定谔图景和海森堡图景

在经典力学中有两类坐标系：一类是实验室坐标系，这是一种和实验室相对静止的坐标系，它固定在实验室上，它的基矢不随时间改变而改变。这是一种固定坐标系。另一类是随着粒子运动而运动的坐标系，它和粒子相对静止，这是一种随动坐标系。由于粒子在实验室中运动，因此随动坐标系的基矢随着时间改变而改变，是时间的函数。当然，同是固定坐标系，仍然可以选用不同的坐标，既可以选球坐标，也可以选直角坐标。即使是选直角坐标，选哪个方向为 x 方向，哪个为 y 方向，哪个为 z 方向，仍然是任意的，唯一的约束条件是它是右旋坐标系，(x、y、z) 是“右旋”形式，而且 x、y、z 轴的基底满足正交归一条件。随动坐标系也与之类似。同是随动坐标系，也可以选用不同的坐标，如直角坐标，球坐标……等等。与直角坐标系，球坐标系相比较，实验室坐标系与随动坐标系是另一种分类法。它以基底是否随时间改变来分类。固定坐标系中，基底与时间无关；随动坐标系中，基底是时间的函数，而且，基底随时间的变化由粒子随时间的运动决定，因为随动坐标系和粒子相对静止。

在量子力学中，也有类似的分类。以基底是否随时间改变而改变来进行分类的方法，称为图景(Picture)。相当于经典力学中的实验室坐标系或固定坐标系的，称为*薛定谔图景*，相当于经典力学中的随动坐标系的，称为*海森堡图景*。如同在经典力学中，选定实验室坐标系或随动坐标系后仍可选取不同的直角坐标，球坐标等

等一样，在量子力学中，选定薛定谔图景或海森堡图景后也可选用不同的表象(representation)，如坐标表象，动量表象。

在 §4.3 中曾引入随时间的幺正变换。令

$$\psi(t) = U(t)\psi(0)$$

则演化算符 $U(t)$ 是幺正算符，满足 $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$ 及 $U^{+}(t) = U^{-1}(t)$。现在我们利用这些结果来引入不同的图景。

1. 薛定谔图景

厄米算符$\hat{Q}$ 的本征方程为

$$\hat{Q}\, u_n(x) = Q_n u_n(x) \tag{4.8.1}$$

以$\hat{Q}$ 的本征函数系$\{u_n(x)\}$ 为基矢构成的图景称为薛定谔图景。薛定谔图景中的基矢 $u_n(x)$ 与时间 t 无关。

在薛定谔图景中的波函数显含 t。的确，将任一波函数 $\psi(x,t)$ 按 $u_n(x)$ 展开，

$$\psi(x,t) = \sum_n C_n(t) u_n(x) \tag{4.8.2}$$

则其展开的系数$\{C_n(t)\}$ 写成列矩阵后，就表示在薛定谔图景中 Q 表象的波函数，它是时间 t 的函数。

同样，在薛定谔图景中的算符$\hat{O}_S$ 不显含 t。比如角动量算符$\hat{L}$，动量算符 p 等，都不是时间 t 的函数。

综合上述，在薛定谔图景中，基矢和算符均不显含t，但波函数是 t 的函数。本书前面几章的讨论，其实都在薛定谔图景中进行。一般地，以 $|\psi_S(t)\rangle$ 记在薛定谔图景中的波函数，则薛定谔方程为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle = \hat{H}\,|\psi_S(t)\rangle \tag{4.8.3}$$

波函数 $|\psi_S(t)\rangle$ 满足

$$|\psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}|\psi_S(0)\rangle \tag{4.8.4}$$

2. 海森堡图景

为建立随动坐标系，先定义海森堡图景中的波函数 $|\psi_H\rangle$，令

$$|\psi_H\rangle = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\hat{H}t}{\hbar}} |\psi_S(t)\rangle \tag{4.8.5}$$

将(4.8.4)式代入(4.8.5)式，得

$$|\psi_H| = |\psi_S(0)\rangle \tag{4.8.6}$$

可见 $|\psi_H\rangle$ 与 t 无关。从这个坐标系中看粒子，粒子处在相对静止的状态，它的波函数不显含 t。这确是一种随粒子运动而运动的坐标系。

在海森堡图景中，有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\, |\psi_H\rangle}{\partial t} = 0 \tag{4.8.7}$$

由(4.8.5)式可见，海森堡图景的波函数 $|\psi_H\rangle$ 可由薛定谔图景的波函数 $|\psi_S(t)\rangle$ 经过一个含时间的幺正变换而得出。相应地，海森堡图景中的算符 $\hat{O}_H$ 也可由薛定谔图景中的算符 $\hat{O}_S$ 经过相应的幺正变换得到。与(4.7.5)式相应的算符变换是

$$\hat{O}_H(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}\hat{O}_S\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar} \tag{4.8.8}$$

因此，在海森堡图景中，算符是 t 的函数。$\hat{O}_H(t)$ 满足的运动方程为

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\hat{O}_H(t)}{\partial t} &= \mathrm{i}\hbar\left\{\frac{\mathrm{i}\hat{H}}{\hbar}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}O_S\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}\hat{O}_S\left(\frac{-\mathrm{i}\hat{H}}{\hbar}\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}\right\} \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar}[\hat{O}_S,\hat{H}]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\hat{H}t/\hbar} = [\hat{O}_H(t),\hat{H}]\end{aligned} \tag{4.8.9}$$

由于在海森堡图景中，波函数不显含 t，因此，其相应的薛定谔方程(4.8.7)式是平庸的。决定体系演化性质的方程是(4.8.9)式，称为海森堡方程。它起着和在薛定谔图景中薛定谔方程类似的作用。

综合上述，在海森堡图景中，基矢和算符均显含 t，但波函数不是 t 的函数。

海森堡图景具有下述性质：

(i) 当算符$\hat{O}_S$ 就是哈密顿算符$\hat{H}$ 时，由(4.8.8) 式，得

$$\hat{H}_S = \hat{H}_H = H \tag{4.8.10}$$

哈密顿算符$\hat{H}$ 与所选的图景无关。

(ii) 任何力学量的平均值与所选的图景无关。由

$$|\psi_S(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\psi_H\rangle = \hat{U}\ |\psi_H\rangle \tag{4.8.11}$$

得力学量 F 的平均值为

$$\langle F\rangle = \psi_S^+(t)\hat{F}_S\psi_S(t) = \psi_H^+\hat{U}^+\ \hat{F}_S\hat{U}\ \psi_H = \psi_H^+\hat{F}_H\psi_H \tag{4.8.12}$$

在海森堡图景与薛定谔图景中算得的$\langle F\rangle$ 相同。这个结论其实是显然的，因为在两个图景之间只差一个含时间的幺正变换，而幺正变换不改变力学量的平均值。

(iii) 在能量表象中，算符在海森堡图景中的矩阵元与在薛定谔图景中的矩阵元有非常简单的关系式。在能量表象中，演化算符 U 的矩阵元为

$$U_{mn} = \left(e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}\right)_{mn} = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\delta_{mn} \tag{4.8.13}$$

相应地，算符$\hat{O}$ 在海森堡图景中的矩阵元是

$$\begin{aligned} O_H(t)_{mn} &= \sum_{ij}U_{mi}^+(O_S)_{ij}U_{jn} \\ &= \sum_{ij}\left(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\right)_{mi}(O_S)_{ij}\left(e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}\right)_{jn} \\ &= \sum_{ij}e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t}(O_S)_{ij}\delta_{mi}\delta_{jn} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E_n)t}(O_S)_{mn} \end{aligned} \tag{4.8.14}$$

波函数在海森堡图景中的矩阵元是

$$
\begin{aligned}
a_n^H(t) = a_a^H(0) &= \sum_m \left(e^{iHt/\hbar} \right)_{nm} a_m^S(t) \\
&= \sum_m e^{iE_n t/\hbar} \delta_{nm} a_m^S(t) \\
&= \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_n t \right) a_n^S(t)
\end{aligned}
\tag{4.8.15}
$$

本章小结

1. 在矩阵力学中，$\hat{Q}$表象是以$\hat{Q}$的本征函数系$\{u_n(x)\}$为基底构成的表象，在这个表象中，有

$$\hat{Q} u_n(x) = Q_n u_n(x)$$

$$\psi = \sum a_n(t) u_n(x)$$

态 $$\psi = \begin{pmatrix} a_1(t) \\ a_2(t) \\ \cdots \\ a_n(t) \end{pmatrix}, \quad \psi^+ = (a_1^*(t), a_2^*(t), \cdots, a_n^*(t))$$

算符 F 对应一个矩阵，矩阵元是 $F_{nm} = \int u_n^* \hat{F} u_m \mathrm{d}x$，平均值公式是$\langle F \rangle = \psi^+ F\psi$，归一条件是 $\psi^+ \psi = 1$，本征值方程是 $F\psi = \lambda\psi$。

2. 在量子力学中，两个表象之间的变换是幺正变换，满足 $S^+ = S^{-1}$，态的变换是 $b = S^{-1}a$；算符的变换是$\hat{F}' = S^{-1} \hat{F} S$；但幺正变换不改变算符的本征值。

   在量子力学中，状态随时间的变化可写成 $\psi(t) = \hat{U}(t)\psi(0)$，$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ 是个幺正算符。

3. 量子态可用狄拉克符号 $|A\rangle$ 或$\langle A|$ 表示。狄拉克符号的最大好处是它可以不依赖于表象。

4. 在占有数表象中，线性谐振子的哈密顿算符是$\hat{H} = \hbar\omega\left(a^+ a + \frac{1}{2} \right)$，粒子数算符是 $\hat{n} = a^+ a$；产生算符 a^+ 和湮灭算符 a 满足

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} \, |n-1\rangle$$

$$a^+ |n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$$

a 和 a^+ 的矩阵是：

$$a = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \cdots \\ \cdots \end{pmatrix},$$

$$a^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \cdots \\ \cdots \end{pmatrix}$$

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}(a+a^+), \quad \hat{p} = \frac{1}{i}\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(a-a^+)。$$

5. 相干态是湮灭算符的本征态。满足

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$$

$$|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2}e^{\alpha a^+}|0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle$$

相干态波函数归一，但不正交。相干态是满足最小不确定性原理的状态。

6. 密度矩阵通过波函数的张量积给出：$\rho = \chi\chi^+$。量子力学的密度矩阵满足 $\rho^2 = \rho$ 条件。任何力学量在 χ 态的平均值可由 $\langle A\rangle = \mathrm{tr}(\rho A)$ 给出。

7. 薛定谔图景相当于一种“固定坐标系”，基底 $u_n(x)$ 不随时间变化，波函数 $\psi(x,t)$ 随时间变化，算符 $\hat{O}_S$ 不显含 t。

海森堡图景相当于一种“随动坐标系”，基底随体系一起运动，是时间的函数，波函数 $|\psi_H\rangle = e^{iHt/\hbar}|\psi_S(t)\rangle$ 与时间 t 无关。算符 $\hat{O}_H = e^{i\hat{H}t/\hbar}\hat{O}_S e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ 是 t 的函数，满足运动方程

$$i\hbar\frac{\partial\hat{O}_H}{\partial t} = [\hat{O}_H(t), \hat{H}]$$

习　题

4.1. 求在动量表象中角动量 L_x 的矩阵元和 L_x^2 的矩阵元。

4.2. 设厄米算符 $\hat{A}, \hat{B}$ 满足 $A^2 = B^2 = 1, \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} = 0$，求：

(i) 在 $\hat{A}$ 表象中，算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的矩阵表示；

(ii) 在 $\hat{B}$ 表象中，算符 $\hat{A}$ 和 $\hat{B}$ 的矩阵表示；

(iii) 在 $\hat{A}$ 表象中，算符 $\hat{B}$ 的本征值和本征函数；

(iv) 在 B 表象中，算符 $\hat{A}$ 的本征值和本征函数；

(v) 由 A 表象到 B 表象的幺正变换矩阵 S。

4.3. 如果体系的哈密顿量不显含时间，证明下列求和规则

$$\sum_n (E_n - E_m)|x_{nm}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m}$$

式中 x 是坐标，E_n, E_m 是相应于 n 态和 m 态的能量，求和对一切可能的状态进行。

4.4. 设 U 是幺正算符

$$U \equiv \frac{1}{2}(U + U^+) + \mathrm{i}\left[\frac{U - U^+}{2\mathrm{i}}\right] \equiv A + \mathrm{i}B$$

证明：(i) A 和 B 均为厄米算符，且 $A^2 + B^2 = 1$；

(ii) $[A,B] = 0$，因而 A, B 可以同时对角化；

(iii) 设算符 A、B 的共同本征态为 $|A', B'\rangle$，本征值分别为 A' 和 B'，则 $U' = A' + \mathrm{i}B'$，$|U'| = 1$，因此可令 $A' = \cos H'$，$B' = \sin H'$（H' 为实数），从而有 $U' = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H'} = \dfrac{1 + \mathrm{itg}^{(H'/2)}}{1 - \mathrm{itg}^{(H'/2)}}$；

(iv) 证明 U 可表示为 $U = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H} = \dfrac{1 + \mathrm{itg}^{(H/2)}}{1 - \mathrm{itg}^{(H/2)}}$，$H$ 厄米。

4.5. 设粒子处于宽度为 a 的无限深方势阱中，求在能量表象中粒子的坐标和动量的矩阵表示。

4.6. 证明两个厄米矩阵能用同一个幺正变换对角化的充要条件是它们彼此对易。

4.7. 已知在 L^2 和 L_z 的共同表象中，算符 L_x 和 L_y 的矩阵分别为：

$$L_x = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\1 & 0 & 1\\0 & 1 & 0\end{pmatrix};\qquad L_y = \frac{\sqrt{2}}{2}\hbar\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i} & 0\\\mathrm{i} & 0 & -\mathrm{i}\\0 & \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}$$

求它们的本征值和归一化的本征函数，最后将 L_x 和 L_y 对角化。

4.8. 一个质量为 m 的粒子处在一维谐振子的势阱中，$V_1 = \frac{1}{2}kx^2$。

(i) 粒子最初处在基态，弹性系数突然加倍($k \to 2k$)，这样新的势阱是 $V_2 = kx^2$。现在测量粒子的能量，求发现粒子在新势阱 V_2 的基态的几率。

(ii) 弹性系数和(i) 一样突然加倍，所以 V_1 突变为 V_2。但是在新势阱中粒 子的能量没有被测量。在经过 t 时间后，弹性系数突然回到了初值。问 t 等于多少时能使粒子态完全回复到 V_1 的基态？

4.9. 试将 $\exp\begin{pmatrix}0 & a\\-a & 0\end{pmatrix}$ 表示为 2×2 的矩阵，a 是个正的常数。

4.10. 求矩阵 $\begin{pmatrix}1 & 2 & 4\\2 & 3 & 0\\5 & 0 & 3\end{pmatrix}$ 的本征值和归一化的本征矢量？这些本征矢量正交吗？说明原因。

4.11. 已知波函数 $\chi = \begin{pmatrix}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\alpha}\cos\delta\\\mathrm{e}^{\mathrm{i}\beta}\sin\delta\end{pmatrix}$，计算它的极化矢量 $\boldsymbol{p}$，并求能将 χ 旋转为 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$ 态的转动矩阵 U_R。

4.12. 由下述三个纯态不相干混合而成的角动量为 1 的粒子体系。假定每个态都等几率。这三个态是：

$$\psi^{(1)} = \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix};\quad \psi^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix} + \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix};\quad \psi^{(3)} = \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$$

(i) 求这个体系的密度矩阵 ρ，并证明 $\mathrm{tr}\rho = 1$。

(ii) 选 $\hbar = 1$，角动量为 1 的矩阵由题(4.7)的矩阵给出，求 L_x, L_y, L_z 的平均值。

4.13. 讨论两个由同样的谐振子组成的体系：体系 A 中有半数振子处在基态，半数振子处在第一激发态；体系 B 中所有振子在 $t = 0$ 时均处在 $\frac{1}{\sqrt{2}}[|0\rangle + |1\rangle]$ 态，求：

(i) 在 $t=0$ 时，体系 A 和体系 B 的密度矩阵 ρ_A 和 ρ_B；

(ii) 对于这两个体系，x 的平均值 $\langle x\rangle$，p 的平均值 $\langle p\rangle$ 是否随 t 变化？说明理由。

4.14. 一个线性谐振子处在一个空间均匀的外力场 $F(t)=C\theta(t)e^{-\lambda t}$ 中，其中 λ 是正常数，$\theta(t)$ 是阶梯函数。若振子在 $t=0$ 时处于基态，计算在时刻 t 振子处在量子数为 n 的 $|n\rangle$ 态的几率。若 $C=(\hbar m\lambda^3)^{1/2}$，$m$ 是质量，计算这个跃迁几率随 n 和随 λ/ω 的变化，其中 ω 是振子的自然振动频率。

4.15. 求相干态随时间的变化仍然保持为相干态的条件？为澄清相位的贡献，试再用密度矩阵方法讨论这个问题。

参阅：R. J. Glauber, Plys. Rev. Lett. **10**(1963)84；Y. Kano, Phys. Lett. **A56**(1976)7；苏汝铿，史安昌，吴嘉达，光学学报 **3**(1983)391.

4.16. 讨论两个具有同样振动频率 ω_0 的谐振子。它们的产生和湮灭算符满足

$$[a_1,a_1^+]=1,\quad [a_1,a_2]=0,\quad [a_1^+,a_2]=0$$

$$[a_2,a_2^+]=1,\quad [a_1,a_2^+]=0,\quad [a_1^+,a_2^+]=0$$

当将两个振子分开时，它们的哈密顿量分别为 $H_1=\hbar\omega_0 a_1^+a_1$，$H_2=\hbar\omega_0 a_2^+a_2$，这里略去了零点能 $\frac{\hbar\omega_0}{2}$，令 $|n_1,n_2\rangle$ 是 H_1 和 H_2 具有相应本征值为 $n_1\hbar\omega_0$ 和 $n_2\hbar\omega_0$ 的共同本征函数。当两振子有相互作用后，体系哈密顿量为

$$H=\hbar\omega_0 a_1^+a_1+\hbar\omega_0 a_2^+a_2+g a_1^+a_2+g a_2^+a_1=\sum_{i,j=1}^{2}a_i^+M_{ij}a_j$$

g 是正的实数。由于有 g 的偶合项，$|n_1,n_2\rangle$ 不再是 H 的本征函数

(i) 使矩阵 M_{ij} 对角化，求耦合体系所容许的能量。

设体系在 $t=0$ 时处在态 $|n_1=1,n_2=0\rangle$ 态，求：

(ii) 体系在 $t>0$ 时的本征矢。

(iii) 计算在 $t>0$ 时，体系处在态 $|n_1=0,n_2=1\rangle$ 的几率。

第五章　近 似 方 法

在量子力学中，由于体系的哈密顿算符往往比较复杂，薛定谔方程能够严格求解的情况寥寥可数。因此，引入各种近似方法以求解薛定谔方程的问题就显得十分重要。常用的近似方法有微扰论、变分法、半经典近似、绝热近似、自洽场理论、玻恩(Born)-奥本哈默(Oppenheimer)近似等。不同的近似方法有不同的适用范围。在本章中将先讨论分立谱的微扰理论、变分法和半经典近似，其他各种近似将在以后各章中讨论。

由于体系的哈密顿算符既可以显含时间，又可以不显含时间，因此，近似方法也可以分为适用于定态的和适用于非定态的两类。本章将先讨论定态的微扰理论、变分法，然后再讨论含时间的微扰理论以及光的发射和吸收等问题。最后再介绍半经典近似。

§5.1　非简并定态微扰论

近似方法的精神是从已知的简单问题的准确解出发，近似地求较复杂一些的问题的解。当然，我们还希望了解这些求解方法的近似程度，估算出近似解和准确解之间的最大偏离。本节将讨论体系在受到外界与时间无关的微小扰动时，它的能级和波函数所发生的变化。

假定体系的哈密顿量不显含 t，能量的本征方程

$$H\psi = E\psi \tag{5.1.1}$$

满足下述条件：

(1) H 可分解为 H_0 和 H' 两部分，而且 H' 远小于 H_0：

$$H = H_0 + H' \tag{5.1.2}$$

$$H' \ll H_0 \tag{5.1.3}$$

(5.1.3) 式表示,H 与 H_0 的差别很小,H' 可视为加于 H_0 上的微扰。(5.1.3) 式的严格意义我们将在以后再详细说明。由于 H 不显含 t,因此,无论 H_0 或是 H' 均不显含 t。

(2) H_0 的本征值和本征函数已经求出,即 H_0 的本征方程

$$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{5.1.4}$$

中,能级 $E_n^{(0)}$ 及波函数 $\psi_n^{(0)}$ 都是已知的。微扰论的任务就是从 H_0 的本征值和本征函数出发,近似求出经过微扰 H' 后,H 的本征值和本征函数。

(3) H_0 的能级无简并。严格说来,是要求通过微扰论来计算它的修正的那个能级无简并。例如我们要通过微扰论计算 H' 对 H_0 的第 n 个能级 $E_n^{(0)}$ 的修正,就要求 $E_n^{(0)}$ 无简并,它相应的波函数 $\psi_n^{(0)}$ 只有一个。其他能级既可以是简并的,也可以是不简并的。

(4) H_0 的能级组成分立谱。严格说来,是要求通过微扰论来计算它的修正的那个能级 $E_n^{(0)}$ 处于分立谱内,$E_n^{(0)}$ 是束缚态。

在满足上述条件下,定态非简并微扰论的目的是从已知的 H_0 的本征值和本征函数出发求 H 的本征值和本征函数。为表征微扰的近似程度,通常可引进一个小参数 λ,将 H' 写成 $\lambda H'$,将 H' 的微小程度通过 λ 的微小程度反映出来。体系经微扰后的薛定谔方程是

$$H\psi_n = (H_0 + \lambda H')\psi_n = E_n\psi_n \tag{5.1.5}$$

将能级 E_n 和波函数 ψ_n 按 λ 展开:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots \tag{5.1.6}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots \tag{5.1.7}$$

$E_n^{(1)}, E_n^{(2)}, \cdots, \psi_n^{(1)}, \psi_n^{(2)}, \cdots$ 分别表示能级 E_n 和波函数 ψ_n 的一级,二级,…… 修正。将(5.1.6) 及(5.1.7) 式代入(5.1.5) 式后得

$$(H_0 + \lambda H')(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$
$$= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots) \tag{5.1.8}$$

比较(5.1.8)式两端 λ 的同次幂,可得出各级近似下的方程式:

λ^0: $$H_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$$

λ^1: $$(H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = -(H' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} \tag{5.1.9}$$

λ^2: $$(H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(2)} = -(H' - E_n^{(1)})\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} \tag{5.1.10}$$

……

零级近似显然就是无微扰时的定态薛定谔方程(5.1.4)式。同样,还可以列出准确到 $\lambda^3,\lambda^4,\cdots$ 等各级的近似方程式。

1. 一 级 微 扰

求一级微扰修正只需求解(5.1.9)式。由于 H_0 厄米,H_0 的本征函数系$\{\psi_n^{(0)}\}$是正交、归一、完备、封闭系,可将一级修正波函数 $\psi_n^{(1)}$ 按$\{\psi_n^{(0)}\}$系展开

$$\psi_n^{(1)} = \sum_l a_l^{(1)}\psi_l^{(0)} \tag{5.1.11}$$

将(5.1.11)式代入(5.1.9)式得

$$(H_0 - E_n^{(0)})\sum_l a_l^{(1)}\psi_l^{(0)} = -(H' - E_n^{(1)})\psi_n^{(0)} \tag{5.1.12}$$

以 $\psi_k^{(0)*}$ 左乘(5.1.12)式并对空间积分后,利用$\{\psi_n^{(0)}\}$系的正交归一性得

$$E_k^{(0)}a_k^{(1)} - E_n^{(0)}a_k^{(1)} = -\int\psi_k^{(0)*}H'\psi_n^{(0)}\mathrm{d}x + E_n^{(1)}\delta_{nk} \tag{5.1.13}$$

记

$$H'_{kn} = \int \psi_k^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} \mathrm{d}x = \langle \psi_k^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \tag{5.1.14}$$

并将它代入(5.1.13)式，当 $n = k$ 时，得

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} \tag{5.1.15}$$

当 $n \neq k$ 时，得

$$a_k^{(1)} = \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{5.1.16}$$

注意(5.1.16)式只在 $n \neq k$ 时成立。对(5.1.11)式右端中的展开系数，还有 $a_n^{(1)}$ 要另外计算。为此，利用 ψ_n 的归一条件，在准确到 $O(\lambda)$ 数量级后，有

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= \langle (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}) | (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)}) \rangle \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \lambda [\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle] + O(\lambda^2) \end{aligned}$$

又因波函数 $\psi_n^{(0)}$ 归一，$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$，得

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 0 \tag{5.1.17}$$

将(5.1.11)式代入(5.1.17)式后，得

$$a_n^{(1)} + a_n^{(1)*} = 0 \tag{5.1.18}$$

(5.1.18)式表明，$a_n^{(1)}$ 必为纯虚数，即

$$a_n^{(1)} = \mathrm{i}\gamma \tag{5.1.19}$$

γ 为实数。准确到 λ 的一级近似，微扰后体系的波函数是

$$\begin{aligned} \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} \\ &= \psi_n^{(0)} + \lambda \mathrm{i}\gamma \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\lambda\gamma} \psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} \\ &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\lambda\gamma} [\psi_n^{(0)} + \lambda \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)}] \end{aligned} \tag{5.1.20}$$

(5.1.20)式表明，$a_n^{(1)}$ 的贡献无非是使波函数增加了一个无关重

要的位相因子,不失普遍性,可取

$$a_n^{(1)} = \mathrm{i}\gamma = 0 \tag{5.1.21}$$

因此,准确到一级近似,体系的能级和波函数是

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} = E_n^{(0)} + \langle n | H' | n \rangle \tag{5.1.22}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \tag{5.1.23}$$

(5.1.22) 和(5.1.23) 式表明,准确到一级近似,H' 在无微扰能量表象中的对角元和非对角元分别给出能量的一级修正和波函数的一级修正。

2. 二 级 修 正

求二级修正需要求解(5.1.10) 式。与求一级修正的步骤相似,将二级修正波函数按$\{\psi_n^{(0)}\}$ 展开

$$\psi_n^{(2)} = \sum_l a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} \tag{5.1.24}$$

将(5.1.24) 式代入(5.1.10) 式后,有

$$\begin{aligned} &\sum_l a_l^{(2)} E_l^{(0)} \psi_l^{(0)} - E_n^{(0)} \sum_l a_l^{(2)} \psi_l^{(0)} \\ &= - H' \sum_{l \neq k} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} + H'_{nn} \sum_{l \neq k} a_l^{(1)} \psi_l^{(0)} + E_n^{(2)} \psi_n^{(0)} \end{aligned} \tag{5.1.25}$$

以 $\psi_k^{(0)*}$ 左乘(5.1.25) 式,并对空间积分后得

$$a_k^{(2)} E_k^{(0)} - E_n^{(0)} a_k^{(2)} = - \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H'_{kl} + H'_{nn} a_k^{(1)} + E_n^{(2)} \delta_{kn} \tag{5.1.26}$$

当 $n = k$ 时,考虑到 $a_n^{(1)} = 0$,由(5.1.26) 式得

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{l \neq n} a_l^{(1)} H_{nl} = \sum_{l \neq n} \frac{H'_{ln} H'_{nl}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \\ &= \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{ln}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \end{aligned} \tag{5.1.27}$$

当 $n \neq k$ 时，由(5.1.26)式得

$$a_k^{(2)} = \sum_{l \neq n} \frac{H'_{kl} H'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \tag{5.1.28}$$

至于 $a_n^{(2)}$，同样可以由波函数的归一条件算出。由

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \langle (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) | (\psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)}) \rangle = 1$$

得

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$$

或

$$a_n^{(2)} + a_n^{(2)*} + \sum_{m,n} a_m^{(1)*} a_n^{(1)} \delta_{mn} = 0 \tag{5.1.29}$$

同样，若取 $a_n^{(2)}$ 为实数，由(5.1.29)得

$$a_n^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} |a_m^{(1)}|^2 = -\frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \tag{5.1.30}$$

综合上述，准确到二级近似，体系的能级和波函数是

$$E_n = E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{l \neq n} \frac{|H'_{nl}|^2}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} \tag{5.1.31}$$

$$\begin{aligned} \psi_n = {} & \psi_n^{(0)} + \sum_{k \neq n} \frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \psi_k^{(0)} \\ & + \sum_{k \neq n} \left\{ \sum_{l \neq n} \frac{H'_{kl} H'_{ln}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_n^{(0)} - E_l^{(0)})} - \frac{H'_{kn} H'_{nn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} \right\} \psi_k^{(0)} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \psi_n^{(0)} \end{aligned} \tag{5.1.32}$$

同理，其他各级近似也可用类似的方法算出。

现在对定态非简并微扰作些讨论：

(i) 由(5.1.31)，(5.1.32)式可见，微扰的适用条件是

$$\left|\frac{H'_{kn}}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})}\right| \ll 1 \tag{5.1.33}$$

只有满足(5.1.33)式，才有可能保证微扰级数的收敛性，保证微扰级数中后一项的结果小于前一项。(5.1.33)式就是本节开始时所说的 $H' \ll H_0$ 的明确表示。微扰方法能否应用，不仅决定于微扰的大小，而且还决定于无微扰体系两个能级之间的间距。只有当微扰算符 H' 在两个无微扰体系波函数之间的矩阵元 H'_{kn} 的绝对值远小于无微扰体系相应的两能级间隔 $|E_n^{(0)} - E_k^{(0)}|$ 时，才能用微扰论计算。这也说明了为什么我们必须要求作微扰计算的能级处于分立谱，因为如果能级 E_n 是连续谱，它和与之相邻的能级的能级间距趋于零，(5.1.33)式不可能对除能级 E_n 外的所有其他能级都被满足。

(ii) 由此看来，如何在 H 中划分 H_0 和 H' 十分重要。H_0 和 H' 取得好，不仅(5.1.33)式可以满足，而且可以使级数收敛得很快，避免冗长的高级微扰计算的麻烦。通常，除了要求 H_0 的本征值和本征函数必须已知外，还可以从体系的对称性及微扰矩阵元是否满足一定的选择定则来考虑划分 H_0 和 H'。

(iii) 由(5.1.22)及(5.1.23)式可见，能量本征值和波函数的一级修正由 H_0 的本征值和本征函数给出；由(5.1.27)，(5.1.28)和(5.1.30)式可见，能量本征值和本征函数的二级修正由相应的一级修正给出，余类推。在这个意义上，我们也可以说，微扰论其实也是一种逐步逼近法。

(iv) 关于 λ 的讨论：

由 $H = H_0 + \lambda H'$ 得出，设若我们将 λ 看成一个可变化的参数，则显然当 $\lambda = 0$ 时，$H = H_0$，这时体系未受微扰的影响；当 $\lambda = 1$ 时，$H = H_0 + H'$，微扰全部加上去了。因此可以想象体系当从 $\lambda = 0$ 缓慢地变化为 $\lambda = 1$ 的过程，也就是体系从无微扰的状态逐步变成有微扰的状态的过程。在这个过程中的任何一步，由于 H 是 λ 的函数，因此它相应的本征方程和归一条件也依赖于 λ：

$$H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \tag{5.1.34}$$

$$\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle = 1 \tag{5.1.35}$$

由(5.1.34)式有

$$E(\lambda) = \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle \tag{5.1.36}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} &= \left\langle \psi(\lambda)\left|\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right|\psi(\lambda)\right\rangle + \left\langle \frac{\mathrm{d}\psi(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}|H(\lambda)|\psi(\lambda)\right\rangle \\ &\quad + \left\langle \psi(\lambda)|H(\lambda)|\frac{\mathrm{d}\psi(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right\rangle \\ &= \left\langle \psi(\lambda)\left|\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right|\psi(\lambda)\right\rangle + E(\lambda)\frac{\mathrm{d}\langle\psi(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle}{\mathrm{d}\lambda} \\ &= \left\langle \psi(\lambda)\left|\frac{\mathrm{d}H(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\right|\psi(\lambda)\right\rangle \end{aligned} \tag{5.1.37}$$

即

$$E - E_0 = \int_0^1 \frac{\mathrm{d}E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda}\mathrm{d}\lambda = \int_0^1 \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda}\langle\psi(\lambda)|\lambda H'|\psi(\lambda)\rangle \tag{5.1.38}$$

(5.1.38)式称为海曼-费曼(Hellman-Feynman)定理,它通过对微扰参数 λ 的积分给出了含微扰的能量与无微扰能量之差。

例 1 采用理想固体模型,将各向同性电介质看成是简谐振子的集合:介质中的离子只在其平衡位置附近作简谐振动。在 x 方向加均匀弱电场 $\mathscr{E}$,求电介质的极化率。

解 设电介质中的离子所带的电量为 e,在外电场下,体系的哈密顿量为

$$H = H_0 + H' \tag{5.1.39}$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{5.1.40}$$

$$H' = -e\mathscr{E}x \tag{5.1.41}$$

在上式中,我们已取外电场方向为 x 方向,而且只讨论 x 方向离子

的运动。取 H_0 为无微扰哈密顿量，H' 为微扰，则 H_0 的本征值和本征函数，即能量和波函数的零级近似是

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega \tag{5.1.42}$$

$$\psi_n^0 = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), \quad \alpha = \sqrt{m\omega/\hbar} \tag{5.1.43}$$

N_n 是归一化常数。将(5.1.41)，(5.1.42) 及(5.1.43) 式代入微扰公式(5.1.31) 及(5.1.32) 后，可以直接求出 E_n，ψ_n。但要完成一些包含厄米多项式的积分并且需要利用厄米多项式的递推公式。为使计算更为简单，我们在粒子数表象中讨论这个问题。由(4.5.14)式得

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle n | H' | n \rangle \\ &= -e\mathscr{E}\left\langle n \left| \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} (\hat{a} + \hat{a}^+) \right| n \right\rangle = 0 \end{aligned} \tag{5.1.44}$$

上式的最后一步利用了(4.5.59) 及(4.5.60) 式。H' 的非对角元是

$$\begin{aligned} H'_{mn} &= \langle m | H' | n \rangle = -e\mathscr{E}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \langle m | (\hat{a} + \hat{a}^+) | n \rangle \\ &= -e\mathscr{E}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} [\sqrt{n}\,\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\,\delta_{m,n+1}] \end{aligned} \tag{5.1.45}$$

微扰能量的二级修正是

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_m{}' \frac{|H_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{\hbar\, e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega}\left[\frac{n+1}{E_n^0 - E_{n+1}^0} + \frac{n}{E_n^0 - E_{n-1}^0}\right] \\ &= \frac{\hbar\, e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega}\left[\frac{n+1}{-\hbar\,\omega} + \frac{n}{\hbar\,\omega}\right] = -\frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \end{aligned} \tag{5.1.46}$$

波函数的一级修正是

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m{}' \frac{H'_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}\psi_m^{(0)}$$

$$= -e\mathscr{E}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left[\frac{\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle}{E_n^{(0)}-E_{n+1}^{(0)}} - \frac{\sqrt{n}\,|n-1\rangle}{E_n^{(0)}-E_{n-1}^{(0)}}\right]$$

$$= e\mathscr{E}\left(\frac{1}{2\hbar m\omega^3}\right)^{1/2}\left[\sqrt{n+1}\,|n+1\rangle - \sqrt{n}\,|n-1\rangle\right]$$

$$\text{当 } n \geqslant 1 \qquad (5.1.47)$$

当 $n = 0$ 时，

$$\psi_0^{(1)} = e\mathscr{E}\left(\frac{1}{2\hbar m\omega^2}\right)^{1/2}\sqrt{n+1}\,|1\rangle \qquad (5.1.48)$$

现在对微扰论结果作一些讨论。事实上，(5.1.39) 式亦可严格求解。由配方法，可改写 H 为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 - e\mathscr{E}x$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2\left(x - \frac{e\mathscr{E}}{m\omega^2}\right)^2 - \frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}$$

令 $x' = x - \dfrac{e\mathscr{E}}{m\omega^2}$，这相当于平衡点作了一个移动，将上式改写成

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x'^2} + \frac{1}{2}m\omega^2x'^2 - \frac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2} \qquad (5.1.49)$$

(5.1.49) 式表明，在平衡点移动后，体系仍可视为一维谐振子，但每一个能级都比在无微扰即无外电场时降低了 $\dfrac{e^2\mathscr{E}^2}{2m\omega^2}$。这正是 (5.1.46) 式。这说明二级微扰给出能量修正后实际上已得出准确值。而严格的准确波函数是

$$\psi_n = N_n \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}a^2(x-e\mathscr{E}/m\omega^2)}H_n[a(x - e\mathscr{E}/m\omega^2)] \quad (5.1.50)$$

由于平衡点有一个位移，从而导致正、负离子分开而产生电偶极矩。这个电偶极矩是

$$D = 2\frac{|e|\mathscr{E}}{m\omega^2}|e| = \frac{2e^2\mathscr{E}}{m\omega^2}$$

极化率是

$$\chi = D/\mathscr{E} = 2e^2/m\omega^2 \tag{5.1.51}$$

问题 1 建议读者在坐标表象中通过厄米多项式的积分重新讨论上一例题。并据此体会用粒子数表象讨论谐振子的好处。

§5.2 简并情况下的定态微扰论

现在将 §5.1 的讨论推广到 H_0 的本征值存在简并的情况。在第二章中曾指出，除一维束缚态外，一般情况下均有简并。因此简并微扰比非简并微扰更具有普遍性。也可以认为，非简并微扰只是简并微扰的特例。

假定 H_0 的第 n 个能级 $E_n^{(0)}$ 有 f_n 度简并，即对应于 $E_n^{(0)}$ 有 f_n 个本征函数 $\psi_{n\nu}^{(0)}(\nu = 1,2,\cdots,f_n)$。现在的问题是，与非简并微扰不同，我们不知道在这 f_n 个本征函数中应该取哪一个作为无微扰本征函数。因此简并微扰要解决的第一个问题是：如何适当选择零级波函数进行微扰计算。

设 H_0 的本征方程是

$$H_0\psi_{n\nu}^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_{n\nu}^{(0)} \tag{5.2.1}$$

归一条件是

$$\langle\psi_{m\mu}^{(0)}|\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle = \delta_{mn}\delta_{\mu\nu} \tag{5.2.2}$$

H 的本征方程是

$$H\psi = (H_0 + \lambda H')\psi = E\psi \tag{5.2.3}$$

由于$\{\psi_{n\nu}^{(0)}\}$ 是完备系，将 ψ 按$\{\psi_{n\nu}^{(0)}\}$ 展开后，得

$$\psi = \sum_{n\nu} C_{n\nu}\psi_{n\nu}^{(0)} \tag{5.2.4}$$

将(5.2.4) 代入(5.2.3) 式，得

$$\sum_{n\nu} C_{n\nu}E_n^{(0)}\psi_{n\nu}^{(0)} + \lambda\sum_{n\nu} C_{n\nu}H'\psi_{n\nu}^{(0)} = E\sum_{n\nu} C_{n\nu}\psi_{n\nu}^{(0)} \tag{5.2.5}$$

以 $\psi_{m\mu}^{(0)*}$ 左乘(5.2.5)式两端，对全空间作积分后有

$$E_m^{(0)}C_{m\mu} + \lambda\sum C_{n\nu}H'_{m\mu,n\nu} = EC_{m\mu} \tag{5.2.6}$$

其中

$$H'_{m\mu,n\nu} \equiv \langle \psi_{m\mu}^{(0)} | H' | \psi_{n\nu}^{(0)} \rangle$$

按微扰论的精神，将 H 的本征值 E 和在 H_0 表象中的本征函数 $C_{n\nu}$ 按 λ 的幂级数作微扰展开：

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots \tag{5.2.7}$$

$$C_{n\nu} = C_{n\nu}^{(0)} + \lambda C_{n\nu}^{(1)} + \lambda^2 C_{n\nu}^{(2)} + \cdots \tag{5.2.8}$$

再将(5.2.7)及(5.2.8)式代入(5.2.6)式，得出

$$\begin{aligned} & E_m^{(0)}(C_{m\mu}^{(0)} + \lambda C_{m\mu}^{(1)} + \lambda^2 C_{m\mu}^{(2)} + \cdots) \\ & \quad + \lambda\sum_{n\nu}(C_{n\nu}^{(0)} + \lambda C_{n\nu}^{(1)} + \lambda^2 C_{n\nu}^{(2)} + \cdots)H'_{m\mu,n\nu} \\ & = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots)(C_{m\mu}^{(0)} + \lambda C_{m\mu}^{(1)} + \lambda^2 C_{m\mu}^{(2)} + \cdots) \end{aligned} \tag{5.2.9}$$

比较(5.2.9)式两端 λ 同次幂的次数，给出

$$\lambda^0: \qquad (E^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} = 0 \tag{5.2.10}$$

$$\lambda^1: \qquad (E^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)}C_{m\mu}^{(0)} - \sum_{n\nu}C_{n\nu}^{(0)}H'_{m\mu,n\nu} = 0 \tag{5.2.11}$$

……

如果讨论的能级是第 n 个能级，即 $E^{(0)} = E_n^{(0)}$，由(5.2.10)式有

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(0)} = 0$$

即

$$C_{m\mu}^{(0)} = a_\mu \delta_{mn} \tag{5.2.12}$$

a_μ 是个待定的常数。再由一级近似下的薛定谔方程(5.2.11)，得

$$(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})C_{m\mu}^{(1)} + E^{(1)}a_\mu\delta_{mn} - \sum_\nu a_\nu H'_{m\mu,n\nu} = 0$$

(5.2.13)

在(5.2.13)式中，当 $m = n$ 时，得能级的一级修正 $E^{(1)}$ 为

$$E^{(1)}a_\mu - \sum_\nu a_\nu H'_{n\mu,n\nu} = 0 \qquad (5.2.14)$$

为书写方便起见，记同一能级 E_n 中，不同简并态 μ,ν 之间的矩阵元 $H'_{n\mu,n\nu}$ 为 $H'_{\mu\nu}$，即略去指标 n。(5.2.14) 可改写为

$$\sum_{\nu=1}^{f_n}(H'_{\mu\nu} - E^{(1)}\delta_{\mu\nu})a_\nu = 0 \qquad (5.2.15)$$

(5.2.15) 式是一个以系数 a_ν 为未知数的线性齐次方程组，它有非零解的条件是其系数行列式为零，即

$$\det|H'_{\mu\nu} - E^{(1)}\delta_{\mu\nu}| = 0 \qquad (5.2.16)$$

这是个 f_n 次的久期方程。由这个久期方程可以解出 $E^{(1)}$ 的 f_n 个根 $E_{n\alpha}^{(1)}(\alpha = 1,2,\cdots),f_n$，将这 f_n 个根分别代入(5.2.15) 式后，可得出相应的 f_n 组解 $\{a_{\alpha\nu}\}(\alpha = 1,\cdots,f_n)$，将它们代入(5.2.12) 式后，得出与 $E_{n\alpha}^{(1)}$ 相应的零级波函数的系数。从而给出零级波函数和能量本征值的一级修正。它们分别是

$$\phi_{n\alpha}^{(0)} = \sum_\nu a_{\alpha\nu}\psi_{n\nu}^{(0)} \qquad (5.2.17)$$

$$E_n = E_n^{(0)} + E_{n\alpha}^{(1)} \qquad (5.2.18)$$

由(5.2.17) 式可见，新的零级波函数实际上是原来相应于第 n 个能级的各个简并本征函数的线性组合，其组合系数由久期方程(5.2.16) 决定。一般地，如果久期方程(5.2.16) 无重根，将求得的 $E_{n\alpha}^{(1)}$ 代入(5.2.15) 式，原则上可以求出 f_n 组不同的解 $\{a_{\alpha\nu}\}$，代入(5.2.17) 式后，可求出 f_n 个零级近似波函数。

我们对上述的结果作一些说明：

(1) 在第三章曾说过，简并来自对守恒量的不完全测量。每一

个守恒量对应于一种对称性。若由(5.2.16)式解出的 $E_{n\alpha}^{(1)}(\alpha=1,2,\cdots,f_n)$ 无重根，由(5.2.18)式可见，无微扰的能级 $E_n^{(0)}$ 经微扰后分裂为 f_n 条，它们的波函数由各自相应的 $\phi_{n\alpha}^{(0)}(\alpha=1,2,\cdots,f_n)$ 表示。这时简并将完全消除，原来带来简并的对称性或守恒量将发生破缺。同理，若 $E_{n\alpha}^{(0)}$ 有重根，只要不是 f_n 重根，都将部分地消除简并，引起部分对称破缺。

(2) 经过重新组合后的零级波函数 $\phi_\alpha^{(0)}(\alpha=1,2,\cdots,f_n)$ 彼此相互正交，满足

$$\langle\phi_{n\alpha}^{(0)}|\phi_{n\alpha'}^{(0)}\rangle=\delta_{\alpha\alpha'} \tag{5.2.19}$$

现在来证明(5.2.19)式。将由久期方程解出的根代入(5.2.15)后，有

$$\sum_\nu(H'_{\mu\nu}-E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{\mu\nu})a_{\alpha\nu}=0 \tag{5.2.20}$$

它的复共轭式是

$$\sum_\nu(H'^*_{\mu\nu}-E_{n\alpha}^{(1)}\delta_{\mu\nu})a^*_{\alpha\nu}=0 \tag{5.2.21}$$

为计算方便起见，将(5.2.21)式的脚标 μ 与 ν 互换，并记 α 为 α'，得

$$\sum_\mu(H'^*_{\nu\mu}-E_{n\alpha'}^{(1)}\delta_{\nu\mu})a^*_{\alpha'\mu}=0 \tag{5.2.22}$$

以 $a^*_{\alpha'\mu}$ 乘(5.2.20)式，并对 μ 求和；以 $a_{\alpha\nu}$ 乘(5.2.22)式，并对 ν 求和，再将所得的两式相减，注意到 $H'_{\mu\nu}=H'^*_{\nu\mu}$，得

$$(E_{n\alpha'}^{(1)}-E_{n\alpha}^{(1)})\sum_\nu a_{\alpha\nu}a^*_{\alpha'\nu}=0 \tag{5.2.23}$$

因此，若简并完全消除，无重根时，$E_{n\alpha'}^{(1)}\neq E_{n\alpha}^{(1)}$，$\sum_\nu a_{\alpha\nu}a^*_{\alpha'\nu}=0$。若仍存在简并，虽则对于与 $E_{n\alpha}^{(1)}$ 重根对应的波函数，我们并不能由(5.2.23)式直接证明它们正交，但总可利用第三章中对简并波函数正交性相同的讨论，选取适当的组合使这些简并的波函数正交化。综合上述，再适当选择归一常数后得出

$$\sum_{\nu} a_{\alpha'\nu}^{*} a_{\alpha\nu} = \delta_{\alpha'\alpha} \tag{5.2.24}$$

从而有

$$\langle \phi_{n\alpha'}^{(0)} | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle = \sum_{\mu\nu} a_{\alpha'\mu}^{*} a_{\alpha\nu} \langle \psi_{n\mu}^{(0)} | \psi_{n\nu}^{(0)} \rangle$$

$$= \sum_{\mu\nu} a_{\alpha'\mu}^{*} a_{\alpha\nu} \delta_{\mu\nu} = \sum_{\nu} a_{\alpha'\nu}^{*} a_{\alpha\nu} = \delta_{\alpha'\alpha}$$

证毕

(3) 在属于 $E_n^{(0)}$ 的 f_n 维子空间中,若选经过非简并微扰方法重新组合后的 $\phi_{n\alpha}^{(0)}(\alpha = 1,2,\cdots,f_n)$ 为基矢,则有

$$\begin{aligned}\langle \phi_{n\alpha'}^{(0)} | H' | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle &= \sum_{\mu\nu} a_{\alpha'\mu}^{*} a_{\alpha\nu} \langle \psi_{n\mu}^{(0)} | H' | \psi_{n\nu}^{(0)} \rangle \\ &= \sum_{\mu\nu} a_{\alpha'\mu}^{*} a_{\alpha\nu} H'_{\mu\nu} = \sum_{\mu} a_{\alpha'\mu}^{*} E_{n\alpha}^{(1)} a_{\alpha\mu} \\ &= E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha'\alpha}\end{aligned} \tag{5.2.25}$$

在推导(5.2.25)式中,曾利用公式(5.2.20)。

由(5.2.25)式可见,H' 在经过非简并微扰方法处理后的简并态构成的子空间中,对应对角矩阵。因此,简并微扰方法的主要精神在于:重新组合简并态的零级波函数,使得 H' 在简并态子空间中对角化。在经过这样的处理后,能量的一级修正 $E_{n\alpha}^{(1)} = \langle \phi_{n\alpha}^{(0)} | H' | \phi_{n\alpha}^{(0)} \rangle$,与非简并微扰的公式完全相同。简并微扰的核心问题在于简并子空间基底的选择,在于重新选取零级波函数以使得 H' 在简并子空间对角化。这种选取当然是非常自然的,因为若能使哈密顿量完全对角化,则对角线上的元素就是能量的本征值。若最初的零级的简并波函数本身就能使 H' 对角化,即

$$\langle \phi_{n\mu}^{(0)} | H' | \psi_{n\nu}^{(0)} \rangle = H'_{\mu\mu} \delta_{\mu\nu} \tag{5.2.26}$$

则由方程(5.2.15)将得出 $E_{n\mu}^{(1)} = H'_{\mu\mu}$。无须再去重新组合零级波函数。简并微扰可用类似于非简并微扰的方法处理。

综合 §5.1 和 §5.2 我们看到,用微扰论求解时,若能利用对称性选择零级波函数以尽量使 H' 对角化,必然可以使讨论和计算尽量简化。

$H' = e\mathscr{E}r\cos\theta = e\mathscr{E}r\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{10}$，容易看出，除 H'_{12} 和 H'_{21} 外，其他所有矩阵元均为零。而 H'_{12} 和 H'_{21} 是：

$$
\begin{aligned}
H'_{12} = H'_{21} &= \int \psi_{200}^* H' \psi_{210} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \\
&= \frac{1}{32\pi}\left(\frac{1}{a}\right)^3 \iiint \left(2 - \frac{r}{a}\right)\frac{r}{a}\mathrm{e}^{-r/a}\cos\theta e\mathscr{E}r\cos\theta r^2\sin\theta \mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \\
&= \frac{1}{24}\frac{e\mathscr{E}}{a^4}\int_0^\infty \left(2 - \frac{r}{a}\right) r^4 \mathrm{e}^{-r/a}\mathrm{d}r = -3e\mathscr{E}a
\end{aligned}
\tag{5.2.30}
$$

将(5.2.30)式代入(5.2.16)式后，得

$$
\begin{vmatrix}
-E_2^{(1)} & -3e\mathscr{E}a & 0 & 0 \\
-3e\mathscr{E}a & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\
0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\
0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)}
\end{vmatrix} = 0 \tag{5.2.31}
$$

即

$$
(E_2^{(1)})^2[(E_2^{(1)})^2 - (3e\mathscr{E}a)^2] = 0
$$

四个根分别为

$$
\begin{aligned}
E_{21}^{(1)} &= 3e\mathscr{E}a \\
E_{22}^{(1)} &= -3e\mathscr{E}a \\
E_{23}^{(1)} &= E_{24}^{(1)} = 0
\end{aligned}
\tag{5.2.32}
$$

最后两个根是重根。这说明，一级微扰的结果将部分消除简并。原来四度简并的能级 $E_2^{(0)}$ 变成了三条能级：$E_2^{(0)} + 3e\mathscr{E}a, E_2^{(0)}, E_2^{(0)} - 3e\mathscr{E}a_0$，相应地，原来从 $E_2^{(0)}$ 跃迁到 $E_1^{(0)}$ 的一根谱线也变成了三根谱线。一条仍然保持原有的频率，另两条一条频率大些，一条频率小些，结果如图 5.2.1 所示。

现在计算零级波函数。分三种情况：

(i) 当 $E_{21}^{(1)} = 3e\mathscr{E}a_0$ 时；(5.2.15) 式可写成

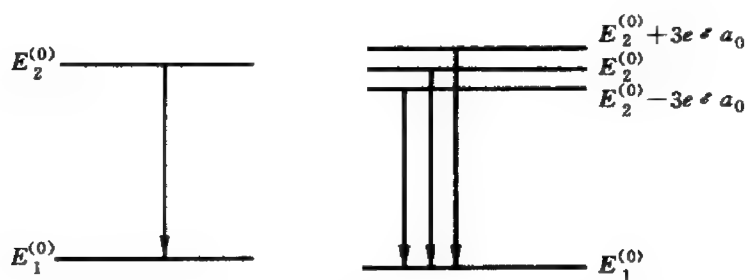


图 5.2.1　在电场中氢原子能级的分裂

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3e\mathscr{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathscr{E}a_0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = 0 \tag{5.2.33}$$

而 $E^{(1)} = E_{21}^{(1)} = 3e\mathscr{E}a_0$，得 $a_1 = -a_2, a_3 = a_4 = 0$，因此相应于能级 $E_2^{(0)} + 3e\mathscr{E}a_0$ 的零级近似波函数是

$$\phi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210}) \tag{5.2.34}$$

式中$\frac{1}{\sqrt{2}}$是归一化常数。

(ii) 当 $E^{(1)} = E_{22}^{(1)} = -3e\mathscr{E}a_0$ 时，由(5.2.33)得 $a_1 = a_2$，$a_3 = a_4 = 0$，相应的零级近似波函数是

$$\phi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}) \tag{5.2.34}$$

(iii) 当 $E^{(1)} = E_{23}^{(1)} = E_{24}^{(1)} = 0$ 时，由(5.2.33)得 $a_1 = a_2 = 0$，a_3 和 a_4 是不同时为零的常数，不失普遍性，无妨仍取为原来的零级近似波函数，即 $a_3 = 1, a_4 = 0$ 及 $a_3 = 0, a_4 = 1$，使得

$$\phi_3^{(0)} = \psi_{211}, \qquad \phi_4^{(0)} = \psi_{21-1}$$

§5.3 变 分 法

微扰论虽然是量子力学近似方法中最有效的方案之一，但它也有许多局限性。首先要在哈密顿量 H 中分出 H_0 和微扰 H'，而且 H_0 的本征值和本征函数要先给定。其次，如果要算高级近似，其计算工作量实际上是非常大的。另外，在量子场论的微扰计算中往往出现发散困难；即虽则在计算最低级近似时，微扰论的结果收敛，但在计算二级或高级修正后，微扰矩阵元的积分发散。为克服发散困难，通常要用重整化或维数规则化等方法。事实上，微扰级数的收敛性经常是很难证明的。往往只是计算一级或二级修正，然后将所得结果与实验结果比较来看它的符合程度。因此，有必要再建立一种其他的近似方法以解决薛定谔方程的求解问题。本节将介绍变分法。如果只希望求能量，特别是只希望求基态能量，变分法是一种行之有效的简便的方法。

1. 薛定谔方程的变分原理

从理论的角度上看，体系的动力学方程总可通过给定体系的拉格朗日量和哈密顿量，然后用变分原理即最小作用量原理通过对相应的变量变分后取极小值得出。在经典力学中，这些变量是广义坐标和广义动量。在量子力学或量子场论中，这些变量可以是波函数或者各种场。

现在证明薛定谔方程也不例外。定态薛定谔方程可在归一条件下由哈密顿量的平均值对波函数 ψ 的极值条件得出。

的确，由

$$\langle H\rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{5.3.1}$$

及归一条件

$$\int \psi^* \psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \tag{5.3.2}$$

再注意到 ψ 是复数，ψ 与 ψ^* 可视为独立变量，由 $\langle H\rangle$ 在约束条件(5.3.2)式下的极值条件得

$$\delta\int\psi^* H\psi d\boldsymbol{r} - \lambda\delta\int\psi^*\psi d\boldsymbol{r} = 0 \tag{5.3.3}$$

其中 λ 是约束条件(5.3.2)式的拉格朗日不定乘子。由(5.3.3)式及 $\hat{H}$ 的厄米性，得

$$\begin{aligned} 0 &= \int d\boldsymbol{r}\{\delta\psi^* H\psi + \psi^* H\delta\psi - \lambda(\psi\delta\psi^* + \psi^*\delta\psi)\} \\ &= \int d\boldsymbol{r}\{\delta\psi^*(H\psi - \lambda\psi) + \delta\psi(H^*\psi^* - \lambda\psi^*)\} \end{aligned} \tag{5.3.4}$$

由于 $\delta\psi$ 和 $\delta\psi^*$ 是任意的变分函数，由(5.3.4)式得

$$H\psi = \lambda\psi \tag{5.3.5}$$

$$H\psi^* = \lambda\psi^* \tag{5.3.6}$$

(5.3.6)式是(5.3.5)式的复共轭形式。由(5.3.5)式可见，拉格朗日不定乘子 λ 实际上即是体系的本征能量。

同样也可以证明：满足薛定谔方程的归一化的本征函数，必然使平均能量，即相应于本征态的本征能量取极小值。薛定谔方程

$$H\psi_n = E_n\psi_n \tag{5.3.7}$$

在归一条件

$$\int\psi_n^*\psi_n d\boldsymbol{r} = 1 \tag{5.3.8}$$

下，对波函数 ψ_n 及 ψ_n^* 作一个微小的虚变动，令

$$\psi_n \to \psi_n + \delta\psi_n, \quad \psi_n^* \to \psi_n^* + \delta\psi_n^* \tag{5.3.9}$$

则归一条件变为：

$$\int(\psi_n^* + \delta\psi_n^*)(\psi_n + \delta\psi_n)d\boldsymbol{r} = 1$$

即

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\psi_n^* \delta\psi_n + \psi_n \delta\psi_n^* + \delta\psi_n^* \delta\psi_n] = 0$$

或

$$\int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\psi_n^* \delta\psi_n + \psi_n \delta\psi_n^*] = -\int |\delta\psi_n|^2 \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (5.3.10)$$

相应地，ψ_n 态平均能量或能量本征值 E_n 的虚变化是

$$E_n \to E_n + \delta E_n = \int (\psi_n^* + \delta\psi_n^*) H (\psi_n + \delta\psi_n) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (5.3.11)$$

$$\begin{aligned}\delta E_n &= \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\delta\psi_n^* H\psi_n + \psi_n^* H\delta\psi_n + \delta\psi_n^* H\delta\psi_n] \\ &= E_n \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\psi_n \delta\psi_n^* + \psi_n^* \delta\psi_n] + \int \mathrm{d}\boldsymbol{r}[\delta\psi_n^* H\delta\psi_n] \qquad (5.3.12)\end{aligned}$$

利用(5.3.10)式及 $H\delta\psi_n = \delta(H\psi_n) = E_n\delta\psi_n$，(5.3.12)式为

$$\delta E_n = -E_n \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} |\delta\psi_n|^2 + E_n \int \mathrm{d}\boldsymbol{r} \delta\psi_n^* \delta\psi_n = 0 \qquad (5.3.13)$$

从而证实，满足薛定谔方程的本征函数，使本征能量 E_n 取极小值。

2. 变 分 法

薛定谔方程的变分原理提供了一种计算体系基态能量简单易行的近似方法。设体系哈密顿算符 H 的本征值由小到大依次排列为 $E_0, E_1, E_2, \cdots$；相应的本征函数为 $\psi_0, \psi_1, \psi_2 \cdots$，薛定谔方程

$$H\psi_n = E_n \psi_n \qquad (5.3.14)$$

的本征函数系 $\{\psi_n\}$ 是正交归一完备系。任一归一化波函数 ϕ 都可按 $\{\psi_n\}$ 展开

$$\phi = \sum_n C_n \psi_n \qquad (5.3.15)$$

H 在 ϕ 态中的平均能量是

$$\langle H\rangle = \langle\phi|H|\phi\rangle = \sum_{nm} C_m^* C_n \int \psi_m^* H \psi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$
$$= \sum_{nm} C_m^* C_n E_n \delta_{mn} = \sum_m |C_m|^2 E_m \qquad (5.3.16)$$

E_0 是体系的基态能量，$E_0 < E_m(m = 1,2,\cdots)$。若在(5.3.16)式中的 E_m 都用 E_0 代替，则显然有

$$\langle H\rangle \geqslant E_0 \sum_m |C_m|^2 = E_0 \qquad (5.3.17)$$

如果 ϕ 不归一化，则

$$\langle H\rangle = \langle\phi|H|\phi\rangle = \int \phi^* H \phi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \Big/ \int \phi^* \phi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (5.3.18)$$

(5.3.17)式为

$$E_0 \leqslant \int \phi^* H \phi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \Big/ \int \phi^* \phi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (5.3.19)$$

(5.3.19)式或(5.3.17)式中的等号只当 ϕ 就是体系基态波函数 ψ_0 时才成立。这说明，利用任意波函数 ϕ 算得的 H 的平均值可给出基态能量的上限。如若选择一系列波函数，分别用它们去计算 H 的平均值，则对应于最小一个值的波函数，最接近真正的基态波函数 ψ_0。相应地，最小的一个值也最接近于真正的基态能量 E_0，利用这种性质，可以提出一种变分法来近似地求出基态能量。选择一个含变分参量 λ 的尝试波函数 $\phi(\lambda)$，用它计算 H 的平均值

$$\langle H(\lambda)\rangle = \int \phi^*(\lambda) \hat{H} \phi(\lambda) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \Big/ \int \phi^*(\lambda) \phi(\lambda) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (5.3.20)$$

然后将 $\langle H(\lambda)\rangle$ 对 λ 变分取极小值

$$\left.\frac{\delta\langle H(\lambda)\rangle}{\delta\lambda}\right|_{\lambda=\lambda_0} = 0 \qquad (5.3.21)$$

将从(5.3.21)求得的 λ_0 代回(5.3.20)式，得出 $\langle H(\lambda_0)\rangle$，则 $H(\lambda_0)$ 就是 E_0 的近似值。

对于变分法，应该注意：

(1) 变分法给出的只是基态能量 E_0 的上限。$\langle H(\lambda_0)\rangle$ 是否接近 E_0 取决于尝试波函数的选取。我们所说的变分后给出的极小值只是相对于 $\phi(\lambda)$ 这一类具有不同 λ 值但函数形式相同的波函数而言的。换一种不同形式的函数，重复同样的手续，会给出另外的 $\langle H\rangle$，要判别这两类尝试波函数的优劣，只能靠所算得的平均能量的大小。算出的越小，越接近真正的基态能量 E_0，这种尝试波函数越好。通常尝试波函数的选择要根据具体的物理情况分析。按具体的物理条件，如满足的对称性，相互作用的大小等来定。

(2) 变分法的优点在于计算简单，特别适合于计算基态能量。缺点在于无法估计误差，无法给出所算得的 $\langle H\rangle$ 与真正的基态能量 E_0 的差别。

(3) 如果要用变分法算激发态能量，需要用逐次正交法。若 ϕ 与 $\psi_0,\cdots,\psi_l$ 正交，由(5.3.15)式可知，展开系数 $C_0,\cdots,C_l$ 均为零，从而有

$$\phi=\sum_{n=l+1}C_n\psi_n \tag{5.3.22}$$

于是得出

$$\langle H\rangle\geqslant E_{l+1}\sum_{n=l+1}|C_n|^2=E_{l+1} \tag{5.3.23}$$

这样，就可用变分法给出第 $l+1$ 个能级的近似值。但是一般说来，所用的尝试波函数 ϕ 不一定与 $\psi_0,\cdots,\psi_l$ 正交，这就需要用逐步正交法。若基态波函数 ψ_0 已经求得，而第一激发态的尝试波函数 ϕ_1 若与 ψ_0 不正交，即

$$\langle\phi_1|\psi_0\rangle\neq 0$$

构造另一个尝试波函数 ϕ_1'，令

$$\phi_1'=\phi_1-\psi_0\langle\phi_1|\psi_0\rangle \tag{5.3.24}$$

则

$$\langle\phi_1'|\psi_0\rangle=\langle\phi_1|\psi_0\rangle-\langle\psi_0|\psi_0\rangle\langle\phi_1|\psi_0\rangle=0 \quad (5.3.25)$$

即ϕ_1'必与ψ_0正交。可以用ϕ_1'作为求第一激发态能量E_1的尝试波函数，用变分法近似求E_1。其他各能级可一次次用这种方法，逐步依次让尝试波函数与比要求的能级低的能级所对应的波函数逐一正交，再用变分法求解。

(4) 用作变分参量的既可以是一个，也可以是多个，这些"参量"既可以是参数，也可以是函数，从而导致各种不同类型的变分处理方案。例如，若选择多参数作变分，令基态的尝试波函数为$\Phi(\lambda_1,\lambda_2,\cdots)$，其中$\lambda_1,\lambda_2\cdots$是变分参数，由平均值公式

$$\langle H\rangle=\frac{\langle\Phi(\lambda_1,\lambda_2,\cdots)|H|\Phi(\lambda_1,\lambda_2,\cdots)\rangle}{\langle\Phi^*(\lambda_1,\lambda_2\cdots)\Phi(\lambda_1,\lambda_2\cdots)\rangle} \quad (5.3.26)$$

算得的$\langle H\rangle$一般说来依赖于参数$\lambda_1,\lambda_2,\cdots$。极值条件是

$$\delta\langle H\rangle=\sum_i\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\lambda_i}\delta\lambda_i=0 \quad (5.3.27)$$

由于$\delta\lambda_i$是任意的，(5.3.27)要求

$$\left.\frac{\partial\langle H\rangle}{\partial\lambda_i}\right|_{\lambda_{i0}}=0,\quad i=1,2,\cdots \quad (5.3.28)$$

(5.3.28)式是一个联立方程组。求解这个方程组，得出使$\langle H\rangle$处于极值条件下的一组$(\lambda_{10},\lambda_{20},\cdots)$值，将这组值代回(5.3.26)式和$\Phi(\lambda_1,\lambda_2,\cdots)$，就求出了体系的近似的基态能量和基态波函数。

3. 线性变分法

线性变分法的特点是采用一组接近于原来问题解的波函数作为尝试波函数去逼近真正的准确解。记$\varphi_1,\varphi_2,\cdots,\varphi_k$为一组函数，它们之间不一定正交，取它们的线性组合

$$\Phi=\sum_{n=1}^{k}a_n\varphi_n \quad (5.3.29)$$

为尝试波函数，$a_n(n=1,2,\cdots,k)$为变分参量，则H在Φ态的平均

值是

$$\langle H\rangle=\frac{\sum\limits_{m,n}a_m^*a_n\int\varphi_m^*H\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\sum\limits_{m,n}a_m^*a_n\int\varphi_m^*\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r}}=\frac{\sum\limits_{m,n}a_m^*a_nH_{mn}}{\sum\limits_{m,n}a_m^*a_n\Delta_{mn}} \tag{5.3.30}$$

式中

$$H_{mn}=\int\varphi_m^*H\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r},\qquad \Delta_{mn}=\int\varphi_m^*\varphi_n\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{5.3.31}$$

由极值条件

$$\frac{\delta\langle H\rangle}{\delta a_n}=0,\quad (n=1,2,\cdots,k) \tag{5.3.32}$$

得

$$\langle H\rangle\sum_m a_m^*\Delta_{mn}=\sum a_m^*H_{mn}$$

或

$$\sum_{m=1}^{k}(H_{mn}-\langle H\rangle\Delta_{mn})a_m^*=0 \tag{5.3.33}$$

这是一个关于 a_m^* 的线性方程组。a_m^* 具有非零解的条件是它的系数行列式为零：

$$\det|H_{mn}-\langle H\rangle\Delta_{mn}|=0 \tag{5.3.34}$$

解久期方程(5.3.34)式，最小的一个根就是基态能量的上限。可以把它看成是由变分法给出的近似的基态能量。将这个值代入(5.3.33)式，解出相应的 $a_m^*(m=1,2,\cdots k)$ 后，代入(5.3.29)式，就可给出变分近似下的基态波函数。

例 1 试用变分法求氦原子的基态能量。

氦原子的哈密顿算符是

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{5.3.35}$$

式中 m 是电子质量，r_1 和 r_2 分别是第一个电子和第二个电子到核的距离，r_{12} 是两电子之间的距离。当$\frac{e^2}{r_{12}}$项不存在时，(5.3.35) 式简化为两个氢原子的哈密顿算符，基态是两个类氢原子基态波函数的乘积

$$\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)=\frac{Z^3}{\pi a^3}e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)} \quad (5.3.36)$$

如若是两个严格的类氢原子波函数之积，则上式的 $Z=2$，现在存在两个电子之间的排斥相互作用$\frac{e^2}{r_{12}}$，这种相互作用可以看成是对电子和核之间的吸引的库仑相互作用的一种屏蔽。屏蔽后的效果相当于减少了 Z，使 $Z<2$，因此可选择(5.3.36) 式为尝试波函数，Z 为变分参数。H 在 $\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 态中的平均值是

$$\begin{aligned}\langle H\rangle &= \iint\phi^*(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)H\phi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\\ &=\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^2\iint\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)e^{-\frac{Z}{a}(r_1+r_2)}\\ &\quad -2e^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}+\frac{e^2}{r_{12}}e^{-\frac{2Z}{a}(r_1+r_2)}\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\end{aligned} \quad (5.3.37)$$

(5.2.37) 式右端的第一项和第二项积分，可以通过分部积分直接算出，结果为

$$\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^2\iint\Big[-\frac{\hbar^2}{2m}e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}}\Big](\nabla_1^2+\nabla_2^2)e^{-\frac{Z(r_1+r_2)}{a}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2=\frac{e^2Z^2}{a} \quad (5.3.38)$$

$$\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^2\iint\Big[-2e^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)e^{-\frac{2Z(r_1+r_2)}{a}}\Big]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2=-\frac{4e^2Z}{a} \quad (5.3.39)$$

第三项积分计算比较复杂，因为被积函数中有因子$\frac{e^2}{r_{12}}$。利用球谐函数的性质：

$$\begin{cases} \dfrac{1}{r_{12}} = \dfrac{1}{r_1}\sum_l \left(\dfrac{r_2}{r_1}\right)^l P_l(\cos\theta) & \text{当 } r_1 > r_2 \\ \dfrac{1}{r_{12}} = \dfrac{1}{r_2}\sum_l \left(\dfrac{r_1}{r_2}\right)^l P_l(\cos\theta) & \text{当 } r_1 < r_2 \end{cases} \tag{5.3.40}$$

式中 θ 是 $\boldsymbol{r}_1$ 和 $\boldsymbol{r}_2$ 之间的夹角，及球谐函数的性质：

$$P_l(\cos\theta) = P_l(\cos\theta_1)P_l(\cos\theta_2) + 2\sum_{m=1}^{l}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}P_l^{|m|}(\cos\theta_1) \times P_l^{|m|}(\cos\theta_2)\cos m(\varphi_1 - \varphi_2) \tag{5.3.41}$$

再通过直接的积分运算后得到

$$\left(\frac{Z^3}{\pi a^3}\right)^2 \iint \frac{e^2}{r^{12}} e^{-2Z(r_1+r_2)/a} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 = \frac{5e^2 Z}{8a} \tag{5.3.41}$$

由(5.3.38)，(5.3.39)及(5.3.41)式，最后得

$$\langle H\rangle = \frac{e^2Z^2}{a} - \frac{4e^2Z}{a} + \frac{5e^2Z}{8a} \tag{5.3.42}$$

$\langle H\rangle$ 取极小值的条件是

$$\left.\frac{\delta\langle H\rangle}{\delta Z}\right|_{Z_0} = \left(\frac{2e^2Z}{a} - \frac{4e^2}{a} + \frac{5e^2}{8a}\right)_{Z_0} = 0 \tag{5.3.43}$$

于是得出

$$Z_0 = \frac{27}{16} = 1.69 \tag{5.3.44}$$

将 Z_0 代入(5.2.42)式，得出氦原子基态能量的上限是

$$\langle H(Z_0)\rangle \approx E_0 = -2.85\,\frac{e^2}{a} \tag{5.3.45}$$

氦原子基态能量的实验结果是 $-2.904\,\dfrac{e^2}{a}$，可见用变分法给出的基态能量与实验结果符合得相当好。另外，还可以求出，基态的近似波函数是

$$\phi(r_1,r_2)=\left(\frac{27}{16}\right)^3\frac{1}{\pi a^3}e^{-\frac{27}{16a}(r_1+r_2)} \tag{5.3.46}$$

例 2 利用变分原理和标度变换证明维里定理。

维里定理是 $2\langle T\rangle=\left\langle r\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right\rangle$（见(3.8.16)式），现在我们用标度变换和变分原理证明这个公式。

作标度变换，令 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{r}'=\lambda\boldsymbol{r}$，则 $\boldsymbol{p}=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}}=\lambda\boldsymbol{p}'$，动能是

$$\langle T\rangle=\left\langle\frac{p^2}{2m}\right\rangle=\lambda^2\langle T'\rangle \tag{5.3.47}$$

注意到归一条件与标度变换无关

$$\int\psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\int\psi^*(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'=1 \tag{5.3.48}$$

因此

$$V(\lambda)=\int\psi^*(\boldsymbol{r}')V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{5.3.49}$$

由变分原理

$$\begin{aligned}\frac{\delta\langle H\rangle}{\delta\lambda}&=2\lambda\langle T'\rangle+\int\psi^*(\boldsymbol{r}')\frac{\partial V(r)}{\partial\lambda}\psi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\\&=2\lambda\langle T'\rangle+\int\psi^*(\boldsymbol{r}')\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{r}}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{r}}{\partial\lambda}\psi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\\&=2\lambda\langle T'\rangle+\int\psi^*(\boldsymbol{r}')\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{r}'}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{r}'}{\partial\boldsymbol{r}}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{r}}{\partial\lambda}\psi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\\&=2\lambda\langle T'\rangle+\int\psi^*(\boldsymbol{r}')\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{r}'}\lambda\left(-\frac{\boldsymbol{r}'}{\lambda^2}\right)\psi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\\&=2\lambda\langle T'\rangle-\frac{1}{\lambda}\langle r'\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{r}'}\rangle=0\end{aligned} \tag{5.3.50}$$

当 $\lambda=1$ 时，由(5.3.50)式得

$$2\langle T\rangle=\left\langle\boldsymbol{r}\frac{\partial V}{\partial\boldsymbol{r}}\right\rangle \tag{5.3.51}$$

得证。

§5.4 含时微扰理论

前面几节中的讨论，都只限于定态问题。所研究的对象是定态薛定谔方程的近似解。即使是外界的微扰，也不随时间变化而改变，因而体系的能量是个守恒量。当然，这只是实际情况中的一种理想情况，因为即使外界加于体系的是个等于常数的微扰，但由于加入微扰总是从某个时刻开始，微扰对于体系的作用也总有一定的时间，因此严格说来，它总是与时间有关的。比方说，要讨论原子在外来作用下从一个量子态跃迁到另一个量子态的情况，外来作用不管多弱，作用的时间也不管多长多短，虽则原来未受外来作用时的原子处于定态，但加入微扰后，总是一个含时间的问题。因此，有必要将我们的讨论推广到含时间的情况。

另外，必须指出，对于处理量子跃迁，玻尔理论并非一个完美无缺的理论。诚然，按照玻尔量子说，可以计算电子在原子中的自发跃迁或受激跃迁后所发出的光谱线的波长或频率。但是它不能给出谱线宽度。因为玻尔理论不能算出电子从一个量子态跃迁到另一个量子态的跃迁几率。要处理在可以看成是微扰的外来作用下的各种量子跃迁问题，必须讨论含时间的微扰理论。

设体系的哈密顿量可分成 H_0 和 H' 两部分，H_0 为无微扰部分，其本征值和本征函数已经得出，H' 为微扰部分，它是时间 t 的函数，它们满足的薛定谔方程分别是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \tag{5.4.1}$$

$$H = H_0 + H'(t) \tag{5.4.2}$$

$$H_0\phi_n = \varepsilon_n\phi_n \tag{5.4.3}$$

H_0 的定态波函数是 $\Phi_n = \phi_n(x)\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varepsilon_n t}$.

将 H 的本征态 ψ 按 Φ_n 展开：

$$\psi = \sum_n a_n(t)\Phi_n \tag{5.4.4}$$

并代入薛定谔方程(5.4.1),得

$$\begin{aligned} &\mathrm{i}\hbar\sum_n \Phi_n \frac{\mathrm{d}a_n(t)}{\mathrm{d}t} + \mathrm{i}\hbar\sum_n a_n(t)\frac{\partial \Phi_n}{\partial t} \\ &= \sum_n a_n(t)H_0\Phi_n + \sum_n a_n(t)H'\Phi_n \end{aligned} \tag{5.4.5}$$

以 Φ_m^* 左乘(5.4.5)式两端并对全空间积分,利用公式

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \Phi_n}{\partial t} = H_0\Phi_n \tag{5.4.6}$$

及本征函数系$\{\Phi_n\}$的正交性,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m(t)}{\mathrm{d}t} = \sum_n a_n(t)\int \Phi_m^* H'\Phi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \sum_n a_n(t)H'_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \tag{5.4.7}$$

式中

$$H'_{mn} = \int \phi_m^* H'\phi_n \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{5.4.8}$$

$$\omega_{mn} = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_m - \varepsilon_n) \tag{5.4.9}$$

ω_{mn} 是从能级 ε_n 跃迁到 ε_m 的玻尔频率。公式(5.4.7)其实就是在 H_0 表象中的薛定谔方程,不管 $H'(t)$ 是否为微扰,它都成立。但若 $H'(t)$ 是微扰,它可通过逐步逼近的方法求解。(5.4.7)式中的 $a_m(t)$,是体系在 t 时刻时的波函数,若体系在 $t=0$ 时的初态是 H_0 的第 k 个本征态,即

$$a_n(0) = \delta_{nk} \tag{5.4.10}$$

加入微扰 H' 后,由(5.4.7)式得

$$
\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m(t)}{\mathrm{d}t}=\sum_n a_n(0)H'_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}=\sum_n\delta_{nk}H'_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t}=H'_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}
$$

(5.4.11)

在一级近似下，它的解是

$$
a_m(t)=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H'_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t' \tag{5.4.12}
$$

$a_m(t)$ 表示体系在 t 时刻的波函数。由于在 $t=0$ 时，体系处在 Φ_k 态，因此 $|a_m(t)|^2$ 表示体系从 $t=0$ 时 H_0 的 Φ_k 态到 $t=t$ 时跃迁到 H 的第 m 个本征态的几率。通常，$a_m(t)$ 称为跃迁几率振幅，$|a_m(t)|^2$ 称为跃迁几率，记作 $W_{k\to m}$：

$$
W_{k\to m}=|a_m(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\right|^2 \tag{5.4.13}
$$

如果要求高级近似，可将 a_n 按小参量 λ 展开

$$
a_n=a_n^{(0)}+\lambda a_n^{(1)}+\lambda^2a_n^{(2)}+\cdots \tag{5.4.14}
$$

将(5.4.14)式代入(5.4.7)式，得

$$
\mathrm{i}\hbar\left\{\frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}+\lambda\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}+\lambda^2\frac{\mathrm{d}a_m^{(2)}}{\mathrm{d}t^2}+\cdots\right\}
$$

$$
=\sum_n(a_n^{(0)}+\lambda a_n^{(1)}+\cdots)\lambda H'_{mn}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \tag{5.4.15}
$$

它的各级近似是：

λ^0：

$$
\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(0)}}{\mathrm{d}t}=0 \tag{5.4.16}
$$

λ^1：

$$
\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n H'_{mn}a_n^{(0)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \tag{5.4.17}
$$

…

λ^{l+1}：

$$
\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}a_m^{(l+1)}}{\mathrm{d}t}=\sum_n H'_{mn}a_n^{(l)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mn}t} \tag{5.4.18}
$$

(5.4.16) 式表示，在无微扰时，$a_m^{(0)}$ 不随时间改变而改变。它由无微扰体系的初态决定。(5.4.17) 式正是(5.4.11) 式，由它算出的跃迁几率由(5.4.13) 式表示。而(5.4.18) 式则表明，要求出 $a_m(t)$ 的$(l+1)$ 级近似解，需要先给出 $a_n^{(l)}$，同理，要求出 $a_n^{(l)}$，先要给出 $a_n^{(l-1)}$，余类推。因此(5.4.16—18) 式构成了一个逐步逼近的方程组，我们可以根据所要求的近似程度，逐级求解。

在跃迁过程中，一般说来，初态不同于末态。但不等于说初态能量一定不同于末态能量。特别对于有简并的情况，初态能量有可能等于末态能量，这时有 $\omega_{mn}=0$。(5.4.13) 式变为

$$W_{k\to m}=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{mk}\mathrm{d}t'\right|^2 \tag{5.4.19}$$

单位时间的跃迁几率称为跃迁速率。跃迁速率 $w_{k\to m}=\dfrac{\mathrm{d}W_{k\to m}}{\mathrm{d}t}$ 表示跃迁过程的快慢。

例 1 设在 $t\to-\infty$ 时，一维谐振子处于基态，问经过微扰 $H'(t)=-e\mathscr{E}x\mathrm{e}^{-t^2/\tau^2}$ 后，在 $t\to+\infty$ 时，处于 $|n\rangle$ 态的几率?式中 $\mathscr{E}$ 表示电场，τ 是具有时间量纲的常数。

解：由(5.4.12) 式得

$$a_n(\infty)=-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}(-e\mathscr{E})\langle n|x|0\rangle\mathrm{e}^{-t^2/\tau^2}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_n t}\mathrm{d}t \tag{5.4.20}$$

上式中，已考虑了一维谐振子的能级 $\varepsilon_n=\left(n+\dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega$，利用公式

$$x=\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(a+a^+)$$

及产生算符 a^+、湮灭算符 a 的性质，可知只有 $a_1(\infty)\neq0$，其他均为零：

$$a_1(\infty)=\frac{\mathrm{i}e\mathscr{E}}{\hbar}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-t^2/\tau^2+\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t$$

$$= \frac{\mathrm{i}e\mathscr{E}}{\hbar}\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}(\pi\tau^2)^{1/2}\mathrm{e}^{-\frac{\omega^2\tau^2}{4}} \tag{5.4.21}$$

$$W_{0\to 1} = |a_1(\infty)|^2 = \frac{e^2\mathscr{E}^2\pi\tau^2}{2m\omega\hbar}\mathrm{e}^{-\frac{\omega^2\tau^2}{4}} \tag{5.4.22}$$

在含时微扰讨论中,通常,有两种极端情况十分重要。它们是:

(1) 突发性微扰

假定体系的微扰只在一个突发性的极短的时间加入。施于体系的微扰可写成

$$H'(t) = \begin{cases} H' & |t| < \mathscr{E}/2 \\ 0 & |t| > \mathscr{E}/2 \end{cases} \quad (\mathscr{E} \to 0^+) \tag{5.4.23}$$

则微扰前后体系波函数的变化是

$$\lim_{\mathscr{E}\to 0^+}[\psi(\mathscr{E}/2) - \psi(-\mathscr{E}/2)] = \lim_{\mathscr{E}\to 0^+}\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\mathscr{E}/2}^{\mathscr{E}/2} H'(t)\psi(t)\mathrm{d}t = 0 \tag{5.4.24}$$

这说明突发性微扰并不改变体系的状态。当然,从物理上看,(5.4.23) 式中要求的 $\mathscr{E}\to 0^+$,指微扰作用于体系的时间远小于体系的特征时间。

(2) 绝热近似

与突发性微扰这一极端情况相反,绝热近似假定施于体系的微扰作用的时间足够长,变化足够慢。为描述这个足够缓慢地加入微扰的过程,通常可在微扰作用中加入绝热因子。假定 $t \to -\infty$ 时,体系处于无微扰状态 $|n\rangle$,其中 $|n\rangle$ 是 H_0 的本征态,在$(-\infty, 0)$ 的足够长的时间间隔中加入微扰,在 $t = 0$ 时,体系的哈密顿量 H 是

$$H = H_0 + H'\mathrm{e}^{t/\tau} \tag{5.4.25}$$

(5.4.25) 式中 $\mathrm{e}^{t/\tau}$ 是绝热因子。由公式(5.4.12) 得

$$a_m(0) = \frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\int_{-\infty}^{0}\langle m|H'|n\rangle \mathrm{e}^{t/\tau + \mathrm{i}\omega_{mn}t}\mathrm{d}t$$

$$= \frac{(-\mathrm{i}/\hbar)\langle m|H'|n\rangle}{\frac{1}{\tau}+\mathrm{i}\omega_{mn}} \tag{5.4.26}$$

如果 τ 足够大，(5.4.26) 式中 $1/\tau$ 可略去，则(5.4.26) 式变为

$$a_m(0) = \frac{\langle m|H'|n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \tag{5.4.27}$$

§5.5　跃迁几率和费米黄金规则

利用 §5.4 中含时微扰理论的一些基本公式，本节将具体计算几种不同情况下的跃迁几率。这些情况既包括在外来的含时间微扰作用下，体系状态从分立谱到分立谱的跃迁，也包括从分立谱到连续谱的跃迁。

1. 常微扰的跃迁几率

假定微扰 H' 是个常数，并且只在 $(0,t)$ 时间间隔中起作用，则体系在 $t'=0$ 时处在 Φ_k 态，在 $t'=t$ 时跃迁到 Φ_m 态的几率振幅是

$$a_m(t) = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_0^t H'_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t' = -\frac{H'_{mk}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}-1)}{\hbar\,\omega_{mk}} \tag{5.5.1}$$

$$\begin{aligned}|a_m(t)|^2 &= \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2\omega_{mk}^2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}-1)(\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega_{mk}t}-1)\\ &= \frac{2|H'_{mk}|^2}{\hbar^2\omega_{mk}^2}[1-\cos\omega_{mk}t]\\ &= \frac{4|H'_{mk}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2\frac{\omega_{mk}t}{2}}{\omega_{mk}^2}\end{aligned} \tag{5.5.2}$$

为进一步化简(5.5.2) 式，可以用 δ 函数的公式

$$\lim_{t\to\infty}\frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \delta(x) \tag{5.5.3}$$

易于证实(5.5.3) 式。的确，当 $x\neq 0$ 时，$\lim\limits_{t\to\infty}\frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2}=0$，当 $x=0$

时，由于$\frac{\sin xt}{xt} \to 1$，因此有

$$\lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} = \lim_{t\to\infty} \frac{t}{\pi} \frac{\sin^2 xt}{(xt)^2} = \lim_{t\to\infty} \frac{t}{\pi} \to \infty$$

而积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 xt}{\pi t x^2} \mathrm{d}x = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 u}{u^2} \mathrm{d}u = 1 \quad (u = xt)$$

这就证明了(5.5.3)式。

利用(5.5.3)式，当$t \to \infty$时，可将(5.5.2)式化为

$$\begin{aligned} W_{k\to m} &= \lim_{t\to\infty} |a_m(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \pi t \delta\left(\frac{\omega_{mk}}{2}\right) \\ &= 2\pi t \delta(\omega_{mk}) \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2} \end{aligned} \tag{5.5.4}$$

(5.5.4)式中的最后一步曾利用公式$\delta(ax) = \frac{1}{|a|}\delta(x)$。跃迁速率是

$$\begin{aligned} w_{k\to m} &= \frac{\mathrm{d}W_{k\to m}}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k) \end{aligned} \tag{5.5.5}$$

(5.5.4)及(5.5.5)式表明，对于常微扰，经过足够长时间后，它的跃迁速率与时间无关。而且跃迁过程中满足能量守恒，只在初态能量与末态能量相等时，跃迁几率才不为零。

应该指出，对于实际问题；由于自由度一般不只一个，因此能级总有简并。能量相同并不意味着只有一个状态。特别是，如果跃迁的末态是散射态，比方粒子的发射，电离等等，它相应的能谱是连续谱。应该讨论的实际情况是，从能量为ε_k的k态到能量处在$\varepsilon_m \to \varepsilon_m + \Delta\varepsilon_m$的所有状态的跃迁几率。为此，假定末态的态密度是$\rho(\varepsilon_m, \beta)$，其中$\beta$表示除能量外的其他守恒量，则在能量间隔$\mathrm{d}\varepsilon_m$，简并态态间隔$\mathrm{d}\beta$的态密度是$\rho(\varepsilon_m, \beta)\mathrm{d}\varepsilon_m \mathrm{d}\beta$，相应的跃迁几率是

$$W = \frac{2\pi t}{\hbar^2}\int_{\Delta E_m \Delta\beta} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m, \beta)\delta(\omega_{mk}) \mathrm{d}\varepsilon_m \mathrm{d}\beta$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar}\int_{\Delta E_m \Delta\beta} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m, \beta)\delta(\omega_{mk}) \mathrm{d}\omega_{mk} \mathrm{d}\beta \qquad (5.5.6)$$

不失普遍性，选 $\Delta\beta = 1$，且 ΔE_m 足够小时，(5.5.6) 式近似为

$$W \approx \frac{2\pi t}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m, \beta) \qquad (5.5.7)$$

$$w = \frac{\mathrm{d}W}{\mathrm{d}t} \approx \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{mk}|^2 \rho(\varepsilon_m, \beta) \qquad (5.5.8)$$

(5.5.8) 式称为费米黄金规则。它对讨论粒子的跃迁具有特别重要的意义。(5.5.8) 式中态密度的具体形式取决于体系末态的具体情况。作为一个例子，如果末态是自由粒子的动量本征函数，采用箱归一化后：

$$\phi_m(\boldsymbol{r}) = L^{-3/2}\exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right) \qquad (5.5.9)$$

动量的本征值是

$$p_x = \frac{2\pi\hbar n_x}{L}, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar n_y}{L}, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar n_z}{L}$$

$$(n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \qquad (5.5.10)$$

因此动量在 $p_x \to p_x + \mathrm{d}p_x, p_y \to p_y + \mathrm{d}p_y, p_z \to p_z + \mathrm{d}p_z$ 范围内态的数目是

$$\left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \mathrm{d}p_z \qquad (5.5.11)$$

换成球坐标，再注意到 $\varepsilon_m = p^2/2m$，则在能量间隔 $\varepsilon_m \to \varepsilon_m + \mathrm{d}\varepsilon_m$，角度在 $\theta \to \theta + \mathrm{d}\theta, \varphi \to \varphi + \mathrm{d}\varphi$ 间的状态数是

$$\rho(\varepsilon_m)\mathrm{d}\varepsilon_m = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 p^2 \mathrm{d}p \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

$$= \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 mp\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi \mathrm{d}\varepsilon_m$$

即态密度为

$$\rho(\varepsilon_m) = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 mp\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi \tag{5.5.12}$$

2. 周期性微扰的跃迁几率

另一种更切合实际的情况是外界微扰随时间作周期性变化，由此得出的结果可直接应用于讨论光的吸收和发射。记微扰为

$$H'(t) = \hat{A}\cos\omega t = \frac{\hat{A}}{2}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}) = \hat{F}(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t} + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}) \tag{5.5.13}$$

$$B_+ = \frac{1 - e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}}{\omega_{mk} + \omega}$$

$$= - ie^{i(\omega_{mk}+\omega)t/2} \frac{\dfrac{\sin(\omega_{mk} + \omega)t}{2}}{\dfrac{(\omega_{mk} + \omega)}{2}} \qquad (5.5.17)$$

$$B_- = \frac{1 - e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}}{\omega_{mk} - \omega}$$

$$= - ie^{i(\omega_{mk}-\omega)t/2} \frac{\sin(\omega_{mk} - \omega)t/2}{(\omega_{mk} - \omega)/2} \qquad (5.5.18)$$

由(5.5.16～18)式可见，当$\omega = \omega_{mk}$时，B_-的分母为零，因而当ω接近于ω_{mk}时，B_-的贡献很大。同理，当$\omega = -\omega_{mk}$时，B_+的分母为零，当ω接近于$-\omega_{mk}$时，B_+的贡献很大。这表明，B_-项在$\omega = \omega_{mk}$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar^2} |F_{mk}|^2 \delta(\omega_{mk} \pm \omega)$$

$$= \frac{2\pi t}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar\omega) \qquad (5.5.20)$$

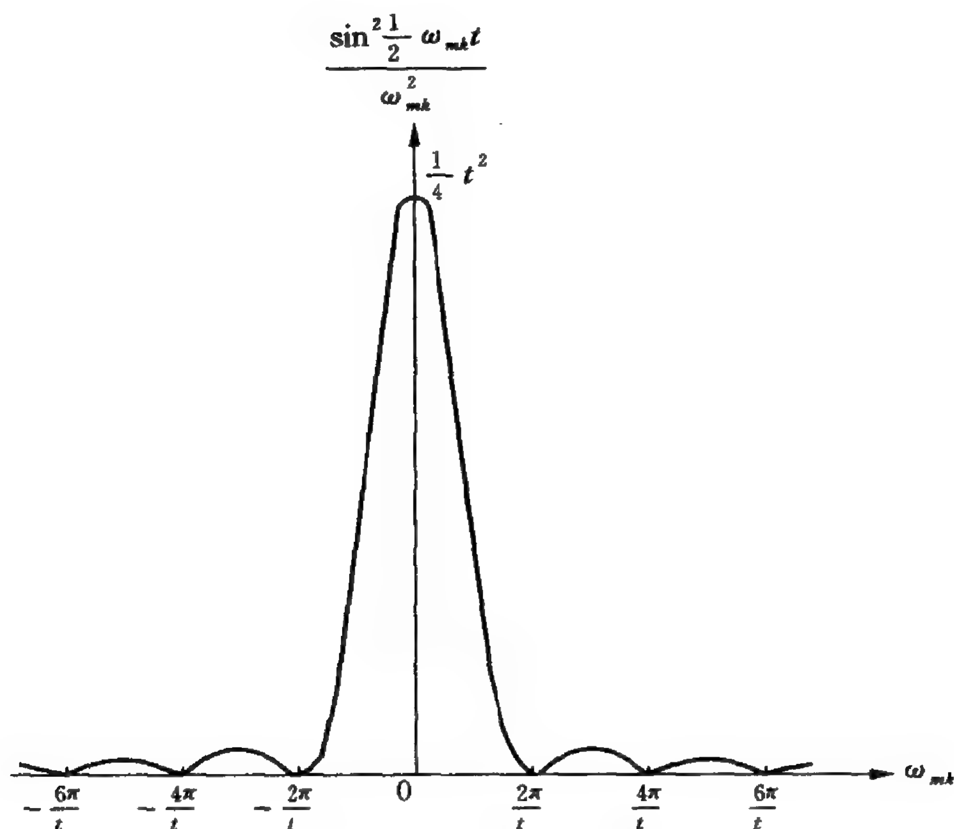


图 5.5.1　跃迁几率函数

跃迁速率是

$$w_{k\to m} = \frac{\mathrm{d}W_{k\to m}}{\mathrm{d}t} = \frac{2\pi}{\hbar} |F_{mk}|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k \pm \hbar\omega) \quad (5.5.21)$$

由(5.5.20)式可见，跃迁过程满足能量守恒。当且仅当周期性微扰的频率ω满足$\varepsilon_m - \varepsilon_k = \pm\hbar\omega$时，才能发生跃迁。而且，当微扰作用的时间足够长后，跃迁速率与时间无关。

(iii) 由(5.5.20)式还可得出

$$W_{k\to m} = W_{m\to k} \qquad (5.5.22)$$

但它们的物理意义不同：$W_{k\to m}$ 表示从 k 态跃迁至 m 态的几率；

$W_{m\to k}$ 则相反。当 $\varepsilon_k > \varepsilon_m$ 时，$W_{k\to m} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k + \hbar\omega)$，表示粒子从 ε_k 能级跃迁到 ε_m，放出能量$\hbar\omega$。当 $\varepsilon_k < \varepsilon_m$ 时，$W_{k\to m} = \frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega)$ 表示在 ε_k 能级中的粒子，由于吸收了能量$\hbar\omega$，而跃迁到 ε_m 能级。

(iv) 比较(5.5.4)式及(5.5.20)式可见，当周期性微扰的频率 $\omega \to 0$ 时，(5.5.20)式过渡到(5.5.4)式。这个结果当然是非常自然的，因为当 $\omega \to 0$ 时，周期性微扰过渡到常微扰。

3. 非周期性微扰的跃迁几率

若在时间间隔 $0 \leqslant t \leqslant T$ 中加入非周期性微扰 $H'(t)$，将 $H'(t)$ 作傅里叶展开：

$$H'(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H'(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \tag{5.5.23}$$

$$\begin{aligned} H'(\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} H'(t) e^{i\omega t} dt \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{0}^{T} H'(t) e^{i\omega t} dt \end{aligned} \tag{5.5.24}$$

跃迁几率振幅是

$$\begin{aligned} a_m &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^T H'_{mk}(t) e^{i\omega_{mk}t} dt \\ &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^T dt e^{i\omega_{mk}t}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega H'_{mk}(\omega) e^{-i\omega t} \\ &= \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega H'_{mk}(\omega)\delta(\omega_{mk} - \omega) \cdot 2\pi \\ &= \frac{2\pi}{i\hbar} H'_{mk}(\omega_{mk}) \end{aligned} \tag{5.5.25}$$

从 k 态到 m 态的跃迁几率是

$$W_{k\to m} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}|H'_{mk}(\omega_{mk})|^2 \tag{5.5.26}$$

(5.5.26)式表明，外来微扰 H' 虽然是非周期性的，但能引起从 k

态到 m 态跃迁的，只是那些频率 $\omega=\omega_{mk}$，能引起共振或反共振的傅里叶分量。$H'(t)$ 中的其他傅里叶分量，由于跃迁过程中能量守恒的限制，对跃迁无贡献。

§5.6　含时微扰论与定态微扰论的关系

在本章中，我们曾先后讨论了定态微扰论和含时微扰论。两者既然都是微扰近似，它们之间必然存在某种联系。为了阐明两者之间的关系，我们假定外界微扰 $H'(t)$ 随时间的变化如图 5.6.1 所示。在 $t\to-\infty$ 时，$H'(t)$ 为零，然后缓慢增加，至 $t\to+\infty$ 时，趋于一个常数 H'，由公式(5.4.12)，从 $t\to-\infty$ 至 t 时刻的跃迁振幅是

$$a_m=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}\int_{-\infty}^{t}H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t' \tag{5.6.1}$$

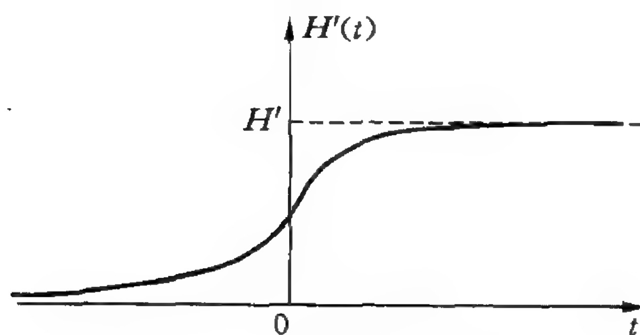


图 5.6.1　外界微扰的函数形式

经分部积分后

$$\begin{aligned}a_m&=\frac{-H'_{mk}(t')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}}{\hbar\,\omega_{mk}}\bigg|_{-\infty}^{t}+\int_{-\infty}^{t}\frac{\partial H'_{mk}}{\partial t'}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}}{\hbar\,\omega_{mk}}\mathrm{d}t'\\&=\frac{-H_{mk}(t)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t}}{\hbar\,\omega_{mk}}+\int_{-\infty}^{t}\frac{\partial H'_{mk}}{\partial t'}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}}{\hbar\,\omega_{mk}}\mathrm{d}t'\end{aligned} \tag{5.6.2}$$

因此在准确到一级近似下，经微扰后时刻为 t 的波函数是

$$\psi(t)=\sum_m a_m\Phi_m$$

$$= \phi_k e^{-i\varepsilon_k t/\hbar} + \sum_{m\neq k} \frac{H'_{mk}(t)}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} e^{i\omega_{mk}t} \phi_m e^{-i\varepsilon_m t/\hbar}$$

$$+ \sum_{m\neq k} \left[\int_{-\infty}^{t} \frac{\partial H'_{mk}}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\, \omega_{mk}} dt' \right] \phi_m e^{-i\varepsilon_m t/\hbar}$$

$$= \left[\phi_k + \sum_{m\neq k} \frac{H'_{mk}}{\varepsilon_k - \varepsilon_m} \phi_m \right] e^{-i\varepsilon_k t/\hbar}$$

$$+ \sum_{m\neq k} \left[\int_{-\infty}^{t} \frac{\partial H'_{mk}}{\partial t'} \frac{e^{i\omega_{mk}t'}}{\hbar\, \omega_{mk}} dt' \right] \phi_m e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} \qquad (5.6.3)$$

当 $t \to \infty$ 时,$H'(t) \to H'$,(5.6.3) 式右端的第一项正是不含时间的定态微扰论在一级近似下的表示式，指数因子表示定态波函数随时间的变化。因而，这一项与跃迁无关。(5.6.3) 式右端的第二项，依赖于微扰的变化率 $\partial H'_{mk}/\partial t'$,当外加的微扰随时间的变化足够缓慢时,$\partial H'_{mk}/\partial t' \to 0$,这一项可以略去，于是含时微扰论过渡到不含时的定态微扰论。

下面我们再来证明，由(5.6.3) 式右端的第二项给出的跃迁几率

$$W_{k\to m}(t \to \infty) = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial H'_{mk}}{\partial t'} e^{i\omega_{mk}t'} dt' \right|^2 \qquad (5.6.4)$$

确实和含时微扰算出的结果近似相同。为此，讨论常微扰情况。在 $0 \leqslant t' \leqslant t$ 时间间隔中加入常微扰，则

$$H'(t') = H'[\theta(t') - \theta(t' - t)] \qquad (5.6.5)$$

式中 $\theta(t')$ 是阶梯函数,$\theta(t') = \begin{cases} 0 & t' < 0 \\ 1 & t' > 0 \end{cases}$,$H'$ 是常数。由于

$$\frac{\partial H'(t')}{\partial t'} = H'\delta(t') - H'\delta(t' - t) \qquad (5.6.6)$$

代入(5.6.4) 式后，得

$$W_{k\to m} = \frac{1}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} \left| H'_{mk} \int_{-\infty}^{+\infty} [\delta(t') - \delta(t' - t)] e^{i\omega_{mk}t'} dt' \right|^2$$

$$= \frac{1}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} \left| H'_{mk}(1 - e^{i\omega_{mk}t}) \right|^2$$

$$= \frac{|H'_{mk}|^2}{\hbar^2 \omega_{mk}^2} 4\sin^2 \frac{\omega_{mk} t}{2} = \frac{1}{\hbar^2} |H'_{mk}|^2 \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk} t}{2}}{(\omega_{mk}/2)^2} \tag{5.6.7}$$

(5.6.7) 式正是(5.5.2) 式。

由上述讨论可见，定态微扰论其实只是一种近似。事实上，任何外加微扰总是与时间有关的。比方讨论斯塔克效应，外加电场的时间总是比原子的特征时间大得多，因而微扰随时间的变化率可认为足够缓慢，$\partial H'/\partial t$ 近似可以略去，从而可用定态微扰论处理。

§5.7 光的发射和吸收，选择定则

光照到原子上时，会发生吸收或发射的现象。按照玻尔的量子论，这是因为能量为 $h\nu$ 的光子，被原子吸收，而使原子核外的电子从能级 ε_k 跃迁到 ε_m，由于跃迁过程中能量守恒，因此 $h\nu$ 与 ε_k，ε_m 必须满足 $\varepsilon_m - \varepsilon_k = h\nu$，同理，处在能级为 ε_m 的电子，也会跃迁到 ε_k 能级而放出光子。但是玻尔理论只能给出光谱线的频率，不能给出光谱线的强度。而且，即使是光谱线频率的公式，也只是玻尔理论中的假设。

事实上，光的发射不仅可以是受激的，即在有光线入射于原子体系时发生，也可以是自发的。即使没有光线入射，原子中处于较高能级的电子，在较低的能级中出现空位时，也可能自发地从较高能级跃迁到较低能级并放出光子。因此，量子力学虽然比玻尔量子论前进了一大步：不仅可以用含时微扰论证实跃迁过程中必须满足能量守恒，从而给出谱线频率，这是量子力学的推论而非假定，输出而非输入。而且，特别重要的是，由于谱线强度正比于电子的跃迁速率，可以由量子力学算出跃迁几率从而给出谱线强度。但是，只靠非相对论量子力学处理光的吸收和发射问题，也有一些原则性的困难。严格说来，只靠量子力学，无法处理自发辐射。这是因为原子中的电子虽然处在较高的能级，但仍处在定态，在无外来

作用的情况下，按量子力学，它应该永远处在这个定态，不可能自发跃迁至较低能级并且自发辐射出光子。事实上，由于光子是相对论性的，严格处理光的发射和吸收要用量子电动力学，不能只靠非相对论性的薛定谔方程。这已超出了本书的范围。在本节中，为解决量子力学自发辐射的困难，我们将介绍爱因斯坦的光的发射和吸收的理论。

1. 光的吸收和受激发射

设入射光是单色平面波，它的波矢量是 $\boldsymbol{k}$，电场强度和磁场强度分别是

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\cos(\omega t-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{5.7.1}$$

$$\boldsymbol{B}=\frac{\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}}{|\boldsymbol{k}|} \tag{5.7.2}$$

电子受磁场和电场的作用力之比是

$$\left|\frac{e}{c}\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}\right|\Big/|e\boldsymbol{E}|\propto\frac{v}{c}\ll 1$$

因此在原子中，磁场作用远小于电场。我们只须考虑电场的作用。另外，如果入射光是可见光，$\lambda\sim 400\sim 700\text{nm}$，远大于玻尔半径，(5.7.1) 式中的 $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}\propto\frac{2\pi}{\lambda}\cdot a\ll 1$，可以略去，得

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\cos\omega t \tag{5.7.3}$$

相应的能量是

$$H'=e\boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{r}=e\boldsymbol{E}_0\cdot\boldsymbol{r}\cos\omega t=-\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}_0\cos\omega t \tag{5.7.4}$$

式中 $\boldsymbol{D}=-e\boldsymbol{r}$ 表示电偶极矩。(5.7.4) 式是周期性微扰，可直接利用 §5.5 中周期性微扰的公式，取 $\hat{F}=-\frac{\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}_0}{2}$，由(5.5.21)式，得

$$\begin{aligned} w_{k\to m}&=\frac{2\pi}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\,\omega)\\ &=\frac{\pi}{2\hbar}|\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{E}_0|^2_{mk}\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k-\hbar\,\omega) \end{aligned} \tag{5.7.5}$$

(5.7.5) 式的最后一步是由于现在只考虑光的吸收，假设 $\varepsilon_m > \varepsilon_k$。记 $\boldsymbol{D}_{mk}$ 和 $\boldsymbol{E}_0$ 的夹角为 θ，则(5.7.5) 式可简化为

$$w_{k\to m} = \frac{\pi}{2\hbar}|D_{mk}|^2E_0^2\cos^2\theta\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \qquad (5.7.6)$$

如果入射光是非偏振光，$\boldsymbol{E}_0$ 的方向完全无规则，因而 θ 也完全无规则，(5.7.6) 式中的 $\cos^2\theta$ 可以近似用 $\cos^2\theta$ 的空间平均值$\overline{\cos^2\theta}$ 来代替

$$\overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{4\pi}\int\cos^2\theta\mathrm{d}\Omega = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta = \frac{1}{3} \qquad (5.7.7)$$

$$w_{k\to m} = \frac{\pi}{6\hbar}|\boldsymbol{D}_{mk}|^2E_0^2\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_k - \hbar\omega) \qquad (5.7.8)$$

如果入射光是自然光而非单色波，则在圆频率间隔 $\omega \to \omega + \mathrm{d}\omega$ 中的能量密度是 $I(\omega)\mathrm{d}\omega$，$I(\omega)$ 满足

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{8\pi}\overline{E^2 + B^2} \approx \frac{1}{4\pi}\overline{E^2} \\ &= \frac{1}{4\pi}\frac{E_0^2}{T}\left(\int_0^T\cos^2\omega t\mathrm{d}t\right) \\ &= \frac{E_0^2}{4\pi}\frac{\omega}{2\pi}\cdot\frac{\pi}{\omega} = \frac{E_0^2}{8\pi} \end{aligned} \qquad (5.7.9)$$

于是最后得出，自然光入射到原子上，单位时间的跃迁几率是

$$\begin{aligned} w_{k\to m} &= \int\frac{\pi}{6\hbar^2}|\boldsymbol{D}_{mk}|^2 8\pi I(\omega)\delta(\omega_{mk} - \omega)\mathrm{d}\omega \\ &= \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{D}_{mk}|^2 I(\omega_{mk}) \\ &= \frac{4\pi^2e^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2 I(\omega_{mk}) \end{aligned} \qquad (5.7.10)$$

从(5.7.10) 式得出，跃迁速率与入射光中圆频率为 ω_{mk} 的光的光强度 $I(\omega_{mk})$ 成正比，入射光中的其他频率成分对电子的 ε_k 能级到 ε_m 能级的跃迁无贡献。如果入射光中没有圆频率为 ω_{mk} 的光，则这

种光不能引起从 ε_k 到 ε_m 的跃迁。定义

$$B_{km} = \frac{4\pi e^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2 \qquad (5.7.11)$$

称为受激吸收系数，利用 $\boldsymbol{r}$ 的厄米性，显然有

$$B_{km} = B_{mk} \qquad (5.7.12)$$

从 k 态到 m 态的受激吸收系数与从 m 态到 k 态的受激发射系数相等。而且，它们都只决定于初态和末态间的坐标矩阵。

5. 选 择 定 则

注意公式(5.7.10)中，$\boldsymbol{r}_{mk} = (\boldsymbol{x} + \boldsymbol{y} + \boldsymbol{z})_{mk}$，若坐标矩阵元为零，则 $w_{k\to m} = 0$，从 k 态到 m 态的跃迁将被禁戒。设原子的初态是 $|nlm\rangle$，末态是 $|n'l'm'\rangle$，在球坐标下

$$\begin{aligned} x &= r\sin\theta\cos\varphi = \frac{r}{2}\sin\theta(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}) \\ y &= r\sin\theta\cos\varphi = \frac{r}{2}\sin\theta(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}) \\ z &= r\cos\theta \end{aligned} \qquad (5.7.13)$$

而 $|nlm\rangle = R_{nl}Y_{lm}$，因此，当且仅当坐标矩阵元 $\langle n'l'm'|r\cos\theta|nlm\rangle$ 及 $\langle n'l'm'|r\sin\theta e^{\pm i\varphi}|nlm\rangle$ 不为零时，跃迁几率 $w_{k\to m}$ 才不为零，跃迁才可能在这两个态之间发生。利用球谐函数的关系式

$$\cos\theta Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m} - \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m} \qquad (5.7.14)$$

以及

$$e^{\pm i\varphi}\sin\theta Y_{lm} = \mp\sqrt{\frac{(l\pm m+1)(l\pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)}}Y_{l+1,m\pm 1}$$

$$\pm\sqrt{\frac{(l\mp m)(l\mp m-1)}{(2l-1)(2l+1)}}Y_{l-1,m\pm1}$$

(5.7.15)

以及球谐函数的正交性可得，只当

$$l'=l\pm1,\quad m'=m,m\pm1 \tag{5.7.16}$$

亦即

$$\Delta l=l'-l=\pm1,\quad \Delta m=m'-m=0,\pm1$$

(5.7.17)

时，$\boldsymbol{r}$ 的矩阵元才不全为零，从 k 态到 m 态才可能发生跃迁。(5.7.17) 式称为偶极跃迁的选择定则。从(5.7.17) 式可见，偶极跃迁与主量子数无关。

在上面的讨论中，我们略去了微扰项中$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$的贡献。这对可见光、紫外线等是成立的，因为这时入射光的波长远大于原子半径。但对波长更短的电磁波，比方 X 射线，$\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}$ 不能略去，除偶极辐射外还要考虑四极辐射或其他辐射。这时，选择定则也要作相应的改变。

3. 自发辐射和爱因斯坦理论

在上述理论中，对于原子体系，是用量子力学、用薛定谔方程和含时微扰论处理的。但对于入射的光波，则只用经典的电磁场的方法处理，完全没有考虑到电磁场的量子化，不考虑光子的产生和湮灭过程。严格说来，这只是一种半经典理论。这种理论当然有它的不足之处。表现在如果不引进新的处理方法，这种理论不可能讨论自发辐射。按量子力学，体系的哈密顿量是守恒量。体系处在定态后，在无外界影响的条件下，不可能自发跃迁到另一个定态。

为了处理自发辐射，爱因斯坦建立了一套唯象理论。他不问量子力学处理自发辐射是否可能，而是假定同时存在自发辐射和受激辐射。当体系和辐射场达到热平衡后，用平衡条件来建立自发辐射与受激辐射之间的关系。他利用量子力学含时微扰论求出的受

激辐射系数，再利用平衡条件给出原子体系的自发辐射系数。

设能级 $\varepsilon_m > \varepsilon_k$，从能级 ε_m 到 ε_k 的受激发射系数为 B_{mk}，从能级 ε_k 到 ε_m 的受激吸收系数为 B_{km}，另外，从能级 ε_m 自发跃迁到 ε_k 后的自发发射系数是 A_{mk}。在强度为 $I(\omega)$ 的入射光的照射下，处在能级 ε_m 的原子，经过受激发射放出能量为 $\hbar\omega_{mk}$ 光子，跃迁到 ε_k 的几率是 $B_{mk}I(\omega_{mk})$，处在能级 ε_k 的原子经过受激吸收，吸收能量为 $\hbar\omega_{km}$ 光子跃迁到 ε_m 的几率是 $B_{km}I(\omega_{km})$。假定能级 ε_m 中有 N_m 个原子，ε_k 中有 N_k 个原子，则单位时间内通过受激发射和自发发射放出光子，由能级 ε_m 跃迁到 ε_k 的原子数是 $N_m[A_{mk} + B_{mk}I(\omega_{mk})]$。同理，单位时间内通过吸收光子，由能级 ε_k 跃迁到 ε_m 的原子数是 $N_kB_{km}I(\omega_{km})$，当原子和电磁辐射达到平衡后，有

$$N_m[A_{mk} + B_{mk}I(\omega_{mk})] = N_kB_{km}I(\omega_{km}) \qquad (5.7.18)$$

利用统计物理中的玻耳兹曼分布

$$N_k \propto \mathrm{e}^{-\varepsilon_k/kT}, \quad N_m \propto \mathrm{e}^{-\varepsilon_m/kT} \qquad (5.7.19)$$

$$\frac{N_k}{N_m} = \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon_k-\varepsilon_m}{kT}} = \mathrm{e}^{\hbar\omega_{mk}/kT} \qquad (5.7.20)$$

将(5.7.20)代入(5.7.18)式，得

$$I(\omega_{mk}) = \frac{A_{mk}}{\frac{N_k}{N_m}B_{km} - B_{mk}} = \frac{A_{mk}}{B_{km}\mathrm{e}^{\hbar\omega_{mk}/kT} - B_{mk}} \qquad (5.7.21)$$

将(5.7.21)式和普朗克黑体辐射公式

$$\rho(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\mathrm{d}\nu \qquad (5.7.22)$$

相比较，再注意到 $I(\omega)\mathrm{d}\omega = \rho(\nu)\mathrm{d}\nu$，而 $\omega = 2\pi\nu$，有

$$\rho(\nu) = 2\pi I(\omega) \qquad (5.7.23)$$

即

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}}\frac{1}{e^{\hbar\omega_{mk}/kT}-\frac{B_{mk}}{B_{km}}}=\frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu_{mk}}{kT}}-1} \tag{5.7.24}$$

将(5.7.12)式代入(5.7.24)式,最后得出

$$A_{mk}=\frac{4h\nu_{mk}^3}{c^3}B_{mk}=\frac{\hbar\ \omega_{mk}^3}{c^3\pi^2}B_{mk} \tag{5.7.25}$$

在偶极辐射近似下,$B_{mk}=B_{km}$ 由(5.7.11)式表示,得

$$A_{mk}=\frac{4e^2\omega_{mk}^3}{3\hbar c^3}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2 \tag{5.7.26}$$

现在讨论(5.7.26)式给出的自发辐射系数 A_{mk}:

(i) 由(5.7.21)和(5.7.26)式得自发辐射和受激辐射之比 $\frac{A_{mk}}{B_{mk}I(\omega_{mk})}$ 是:

$$\frac{A_{mk}}{B_{mk}I(\omega_{mk})}=e^{\frac{\hbar\omega_{mk}}{kT}}-1 \tag{5.7.27}$$

当 $\omega_{mk}=\frac{kT}{\hbar}\ln 2$ 时,A_{mk} 与 $B_{mk}I(\omega_{mk})$ 相等。在室温条件下,取温度 $T=300\text{K}$,得 $\omega_{mk}\approx 3\times 10^{-13}\text{s}^{-1}$,其相应的波长 $\lambda_{mk}\approx 6\times 10^{-5}\text{m}$,远大于可见光波长。而波长越小,$\omega$ 越大,A_{mk} 将远大于 $B_{mk}I(\omega_{mk})$。在可见光区中,自发辐射远大于受激辐射。

(ii) (5.7.26)式表明自发辐射系数也由坐标矩阵 $\boldsymbol{r}_{mk}$ 决定。自发辐射和受激辐射具有同样的选择定则。

(iii) 处在受激态 Φ_m 的 N_m 个原子中,在 $\mathrm{d}t$ 时间内自发跃迁到 Φ_k 态的数目是

$$\mathrm{d}N_m=-N_mA_{mk}\mathrm{d}t \tag{5.7.28}$$

积分后得

$$N_m=N_m(0)e^{-A_{mk}t}=N_m(0)e^{-t/\tau_{mk}} \tag{5.7.29}$$

$\sum_k \tau_{mk} = \sum_k \frac{1}{A_{mk}}$ 表示原子处在 Φ_m 态的寿命，因为受激原子可以自发跃迁到比 ε_m 更低的能级中，式中的求和对所有低于 ε_m 的能级进行。$N_m(0)$ 表示在 $t=0$ 时，N_m 的值。

(iv) 利用(5.7.26) 式，可以算出自发跃迁的辐射强度。经自发跃迁后，原子发出能量为 $\hbar\,\omega_{mk}$ 的光子。因此，单位时间内原子辐射出的能量是

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \hbar\,\omega_{mk}A_{mk} = \frac{4e^2\omega_{mk}^4}{3c^3}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2 \tag{5.7.30}$$

而处于 Φ_m 态的原子数是 N_m，因此发出频率为 ω_{mk} 的总辐射强度为

$$J_{mk} = N_m\frac{4e^2\omega_{mk}^4}{3c^3}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2 \tag{5.7.31}$$

§5.8 相互作用图景和形式微扰理论

在第四章中曾经引入了两个图景：薛定谔图景和海森堡图景。在微扰理论中，为了使微扰计算更系统化和形象化，还可以引入相互作用图景。将体系的哈密顿量分成两部分。

$$H = H_0 + H_I \tag{5.8.1}$$

H_I 表示相互作用部分，一般既可以是微扰也可以不是微扰。定义相互作用图景的态矢量为

$$|\psi_I(t)\rangle = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}|\psi_S(t)\rangle \tag{5.8.2}$$

注意(5.8.2) 式和海森堡图景的态矢量不同：(5.8.2) 式指数因子上的是 H_0 而不是 H_1，是无相互作用部分而不是体系的整个哈密顿量。(5.8.2) 式是一个与 t 有关的幺正变换。$|\psi_I(t)\rangle$ 的运动方程可以由(5.8.2) 式对 t 作微商求出

$$\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = -H_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}|\psi_S(t)\rangle + \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}\mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle$$

$$= e^{iH_0t/\hbar}[-H_0 + H_0 - H_I]e^{-iH_0t/\hbar}|\psi_I(t)\rangle \tag{5.8.3}$$

引入相互作用图景的算符

$$H_I(t) = e^{iH_0t/\hbar}H_Ie^{-iH_0t/\hbar} \tag{5.8.4}$$

方程(5.8.3)变为

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle = H_I(t)|\psi_I(t)\rangle \tag{5.8.5}$$

注意一般说来,H_0 和 H_I 不对易,(5.8.4)式中的次序是十分重要的。薛定谔图景的算符$\hat{O}_S$和相互作用图景相应的算符O_I之间的关系是:

$$\langle\psi'_S(t)|\hat{O}_S|\psi_S(t)\rangle = \langle\psi'_I(t)|e^{iH_0t/\hbar}\hat{O}_Se^{-iH_0t/\hbar}|\psi_I(t)\rangle \tag{5.8.6}$$

定义相互作用图景的算符 O_I 为

$$O_I(t) \equiv e^{iH_0t/\hbar}O_Se^{-iH_0t/\hbar} \tag{5.8.7}$$

这正是幺正变换(5.8.2)式对应的算符变换关系。这里要特别强调指出,相互作用图景和薛定谔图景、海森堡图景都不同,在相互作用图景中,无论态矢量 $|\psi_I(t)\rangle$,还是算符 $O_I(t)$,都是时间的函数。它们都有运动方程,态矢量的运动方程是(5.8.5)式,这里只有相互作用部分 H_I。算符 O_I 的运动方程是

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}O_I(t) &= e^{iH_0t/\hbar}(O_SH_0 - H_0O_S)e^{-iH_0t/\hbar} \\ &= [O_I(t), H_0] \end{aligned} \tag{5.8.8}$$

注意(5.8.8)式中的对易子是 O_I 和 H_0。H 中无相互作用 H_0 的贡献出现在算符的运动方程中。

现在求解相互作用图景中的运动方程(5.8.5)式。定义相互作用图景中从时刻 t_0 到时刻 t 态矢量的演化算符为 $U_I(t,t_0)$,

$U_I(t,t_0)$，满足

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I(t,t_0)|\psi_I(t_0)\rangle \tag{5.8.9}$$

显然，$U_I(t,t_0)$ 满足：

(i)
$$U_I(t_0,t_0) = 1 \tag{5.8.10}$$

(ii) 当 $t - t_0$ 有限时，由薛定谔图景的演化算符公式可求得

$$\begin{aligned}|\psi_I(t)\rangle &= e^{iH_0t/\hbar}|\psi_S(t)\rangle = e^{iH_0t/\hbar}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|\psi_S(t_0)\rangle \\ &= e^{iH_0t/\hbar}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}e^{-iH_0t_0/\hbar}|\psi_I(t_0)\rangle\end{aligned} \tag{5.8.11}$$

即

$$U_I(t,t_0) = e^{iH_0t/\hbar}e^{-iH(t-t_0)/\hbar}e^{-iH_0t_0/\hbar} \tag{5.8.12}$$

注意 H 和 H_0 一般不对易，(5.8.12) 式的算符次序是十分重要的。

(iii) U_I 是幺正算符，满足

$$\begin{gathered}U_I^\dagger(t,t_0)U_I(t,t_0) = U_I(t,t_0)U_I^\dagger(t,t_0) = 1 \\ U_I^\dagger(t,t_0) = U_I^{-1}(t,t_0)\end{gathered} \tag{5.8.13}$$

(iv) 由(5.8.12) 式得

$$U_I(t_1,t_2)U_I(t_2,t_3) = U_I(t_1,t_3) \tag{5.8.14}$$

(v) 另外，显然有 $U_I(t,t_0)U_I(t_0,t) = 1$，于是有

$$U_I(t_0,t) = U_I^\dagger(t,t_0) \tag{5.8.15}$$

(5.8.12) 虽则是 $U_I(t,t_0)$ 的形式解，但在实际计算中并无多大用处。但另一方面，如若求出 $U_I(t,t_0)$，由(5.8.9) 式可求得 $|\psi_I(t)\rangle$，由于 H_0 已知，再由(5.8.2) 式就可求出 $|\psi_S(t)\rangle$，给出整个哈密顿量 H，包括 H_I 的影响在内的本征函数。因此，有必要引入另外求 $U_I(t,t_0)$ 的方案。

由(5.8.5) 和(5.8.9) 式得 U_I 的演化方程是

$$i\hbar\frac{\partial U_I(t,t_0)}{\partial t} = H_I(t)U_I(t,t_0) \tag{5.8.16}$$

方程(5.8.16)满足初始条件(5.8.10)式的解是

$$U_I(t,t_0) = 1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' H_I(t') U_I(t',t_0) \qquad (5.8.17)$$

这是一个关于 U_I 的积分方程,可以用逐步迭代法求解。重复利用(5.8.17)式,给出

$$U_I(t,t_0) = 1 + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' H_I(t') + \left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_I(t') H_I(t'') + \cdots \qquad (5.8.18)$$

如果 H_I 是微扰,(5.8.18)式其实就是一个微扰展式,可以按所要求的准确度逐级求解。(5.8.18)式右端的第三项是个积分限变化的积分。我们现在对这个积分作一些化简。将 $\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_I(t') H_I(t'')$ 分成两部分并在第二部分中交换积分次序,得

$$\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_I(t') H_I(t'') = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_I(t') H_I(t'') + \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'' \int_{t''}^{t} \mathrm{d}t' H_I(t') H_I(t'') \qquad (5.8.19)$$

将(5.8.19)式右端第二项的积分变数 t' 和 t'' 互换

$$\frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'' \int_{t''}^{t} \mathrm{d}t' H_I(t') H_I(t'') = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t'}^{t} \mathrm{d}t'' H_I(t'') H_I(t')$$

代入(5.8.19)式后得

$$\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_I(t') H_I(t'') = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'' [H_I(t') H_I(t'')\theta(t'-t'') + H_I(t'') H_I(t')\theta(t''-t')] \qquad (5.8.20)$$

(5.8.20) 式中,$\theta(t)$ 是阶梯函数。方程(5.8.20) 式右端具有下述特点:时间 t 大的算符排在左边。引入时序算符 T,它保证 T 作用的算符按时间 t 大小的顺序从左向右排列,即

$$\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t'} \mathrm{d}t'' H_I(t') H_I(t'') = \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t' \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t'' T[H_I(t') H_I(t'')] \tag{5.8.21}$$

对展开式(5.8.18) 中的每一项都用同样办法处理,最后得出:

$$U_I(t,t_0) = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!}\int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_1 \cdots \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_n T[H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)] \tag{5.8.22}$$

如果 $H_I \ll H_0$,(5.8.22) 给出了在相互作用图景中演化算符的微扰展开式。

§5.9 绝热近似和盖尔曼-劳定理

在 §5.4 中我们曾经讨论过绝热近似。现在我们在相互作用图景中进一步讨论这个问题。假定足够缓慢地绝热地加入相互作用,使体系从 H_0 的本征态逐步变成 H 的本征态。在 H_I 中加入绝热因子,令

$$H = H_0 + \mathrm{e}^{-\varepsilon|t|} H_I \tag{5.9.1}$$

ε 是个小的正的量。(5.9.1) 式其实就是(5.4.25) 式,不过我们把它推广到整个时间间隔。当 $t \to \pm\infty$ 时,哈密顿量变成无相互作用哈密顿量 H_0;当 $t = 0$ 时,H 变成整个含相互作用的哈密顿量。在用(5.9.1) 式完成计算后,再让 $\varepsilon \to 0$,以得出真正的物理结果。

现在在相互作用图景中求(5.9.1) 式的本征函数。由于 H 依赖于 ε,因此相互作用图景中的演化算符 $U_I^{\varepsilon}(t,t_0)$ 也依赖于 ε。有

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I^{\varepsilon}(t,t_0)|\psi_I(t_0)\rangle \tag{5.9.2}$$

而由(5.8.22)式得

$$U_I^\epsilon(t,t_0)=\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\frac{1}{n!}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\cdots$$

$$\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_n\mathrm{e}^{-\epsilon(|t_1|+\cdots+|t_n|)}T[H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)] \quad (5.9.3)$$

现在令 $t_0\to-\infty$,由(5.9.1)式得 $H\to H_0$,薛定谔图景的态矢量为

$$|\psi_S(t_0)\rangle=\mathrm{e}^{-\mathrm{i}E_0t_0/\hbar}|\phi_0\rangle \quad (5.9.4)$$

$$H_0|\phi_0\rangle=E_0|\phi_0\rangle \quad (5.9.5)$$

相应的相互作用图景的态矢量变成

$$|\psi_I(t_0)\rangle=\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t_0/\hbar}|\psi_S(t_0)\rangle=|\phi_0\rangle \quad (5.9.6)$$

即当 $t_0\to-\infty$ 时,$\psi_I(t_0)$ 变成与时间无关的态矢量。于是有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle=\mathrm{e}^{-\epsilon|t|}H_I(t)|\psi_I(t)\rangle\to 0 \quad 当 t\to\pm\infty \quad (5.9.7)$$

当 t 从 $-\infty$ 增加时,相互作用绝热地慢慢加入,(5.9.2)式决定态矢量随时间的变化,到 $t=0$ 时,相互作用全部加入。得

$$|\psi_I(0)\rangle=U_I^\epsilon(0,-\infty)|\phi_0\rangle \quad (5.9.8)$$

注意在 $t=0$ 时,薛定谔图景、海森堡图景和相互作用图景的态矢量相等

$$|\psi_H\rangle=|\psi_S(0)\rangle=|\psi_I(0)\rangle \quad (5.9.9)$$

因此(5.9.8)式提供了一个求 H 本征态的方案。问题是:在 $\epsilon\to 0$ 的极限下结果是否有意义。盖尔曼 - 劳定理回答了这个问题:
盖尔曼(Gell-Mann)- 劳(Low)定理:若在微扰论中下述的量

$$\lim_{\epsilon\to 0}\frac{U_I^\epsilon(0,-\infty)|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|U_I^\epsilon(0,-\infty)|\phi_0\rangle}=\frac{|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle} \quad (5.9.10)$$

对所有级微扰都存在，则$\frac{|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle}$是$H$的一个本征态，满足

$$H\frac{|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle}=E\frac{|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle} \tag{5.9.11}$$

盖尔曼 - 劳定理的重要性在于它提供了一个从无微扰的H_0的基态$|\phi_0\rangle$绝热地加入微扰后，求微扰后的H的基态$|\psi_0\rangle$的方案。并且它指明，虽则(5.9.10)式左端的分子、分母都依赖于ε，当$\varepsilon\rightarrow 0$时它们的极限一般不存在，但它们之比，(5.9.10)式的右端与ε无关。这也弥补了(5.9.8)式当$\varepsilon\rightarrow 0$时极限不一定存在的不足。

现在来证明盖尔曼 - 劳定理。

考虑表示式

$$\begin{aligned}(H_0-E_0)|\psi_0(\varepsilon)\rangle &= (H_0-E_0)U_I^{\varepsilon}|0,-\infty)|\phi_0\rangle \\ &= [H_0,U_I^{\varepsilon}(0,-\infty)]|\phi_0\rangle\end{aligned} \tag{5.9.12}$$

为计算H_0和U_I^{ε}的对易子，我们考察U_I^{ε}展开式中的第n项。相应的对易子是

$$\begin{aligned}[H_0,H_I(t_i)H_I(t_j)\cdots H_I(t_k)] &= [H_0,H_I(t_i)]H_I(t_j)\cdots H_I(t_k) \\ &\quad + H_I(t_i)[H_0,H_I(t_j)]\cdots H_I(t_k)+\cdots \\ &\quad + H_I(t_i)H_I(t_j)\cdots[H_0,H_I(t_k)]\end{aligned} \tag{5.9.13}$$

利用公式(5.8.8)，将O_I选为H_I，有

$$\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial H_I(t)}{\partial t}=[H_0,H_I(t)] \tag{5.9.14}$$

将(5.9.14)式代入(5.9.13)式后，对任何可能的时序排列$t_i,t_j,\cdots t_k$，都有

$$\begin{aligned}[H_0,H_I(t_i)H_I(t_j)\cdots H_I(t_k)] &= \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\left(\frac{\partial}{\partial t_1}+\frac{\partial}{\partial t_2}+\cdots+\frac{\partial}{\partial t_n}\right) \\ &\quad\times H_I(t_i)H_I(t_j)\cdots H_I(t_k)\end{aligned} \tag{5.9.15}$$

又因

$$\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial t_i}\right)\theta(t_p - t_q)\theta(t_q - t_r)\cdots\theta(t_u - t_v) \equiv 0 \quad (5.9.16)$$

有

$$T\left[\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial t_i}\right)H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)\right] = \left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial t_i}\right)T[H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)] \quad (5.9.17)$$

因此(5.9.12)式变为

$$(H_0 - E_0)|\psi_0(\varepsilon)\rangle = -\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^{n-1}\frac{1}{n!}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\cdots \int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_n \mathrm{e}^{\varepsilon(t_1+\cdots+t_n)}\left(\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial t_i}\right)T[H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)]|\phi_0\rangle \quad (5.9.18)$$

在(5.9.18)式中所有时间微商项对积分的贡献相同,这很容易从互换积分变数中证实。因此可以把它写成只对 $\partial/\partial t_1$ 微商,再乘以 n。然后对 t_1 作分部积分后得

$$\begin{aligned}(H_0 - E_0)|\psi_0(\varepsilon)\rangle = &-H_I\sum_{i=1}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^{n-1}\frac{1}{(n-1)!}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_2\cdots \\ &\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_n \mathrm{e}^{\varepsilon(t_2+\cdots+t_n)}T[H_I(t_2)\cdots H_I(t_n)]|\phi_0\rangle \\ &+\varepsilon\sum_{i=1}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^{n-1}\frac{1}{(n-1)!}\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_1\cdots \\ &\int_{-\infty}^{0}\mathrm{d}t_n \mathrm{e}^{\varepsilon(t_1+\cdots+t_n)}T[H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)]|\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (5.9.19)$$

取 g 为相互作用 H_I 中的耦合常数,则 H_I 正比于 g,由恒等式

$$\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^{n-1}\frac{1}{(n-1)!}g^n = \mathrm{i}\hbar g\frac{\partial}{\partial g}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^{n}\frac{1}{n!}g^n \quad (5.9.20)$$

可将(5.9.19)式改写成

$$(H_0 - E_0)|\psi_0(\varepsilon)\rangle = - H_I|\psi_0(\varepsilon)\rangle + \varepsilon \mathrm{i}\hbar g \frac{\partial}{\partial g}|\psi_0(\varepsilon)\rangle \tag{5.9.21}$$

即

$$(H - E_0)|\psi_0(\varepsilon)\rangle = \mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}|\psi_0(\varepsilon)\rangle \tag{5.9.22}$$

又因 $|\phi_0\rangle$ 是无相互作用的基态，$\frac{\partial}{\partial g}\langle\phi_0| = 0$，再利用等式

$$\begin{aligned}
-\mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g} \frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle} &= \frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}\mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}\ln\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle \\
&\quad - \mathrm{i}\hbar \varepsilon \frac{g \frac{\partial}{\partial g}|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle} \\
&= \frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}\mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}\ln\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle \\
&\quad - \frac{(H - E_0)|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}
\end{aligned} \tag{5.9.23}$$

得

$$\begin{aligned}
&\left(H - E_0 - \mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}\right) \frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle} \\
&\quad = \frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}\left[\mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}\ln\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle\right]
\end{aligned} \tag{5.9.24}$$

另一方面，以 $\frac{\langle\phi_0|}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}$ 左乘(5.9.22)式的两端后又可得

$$\frac{\langle\phi_0|H_I|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle} = \mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}\ln\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle \equiv E - E_0 \tag{5.9.25}$$

利用(5.9.24)和(5.9.25)式，最后得出

$$(H - E) \frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle} = \mathrm{i}\hbar \varepsilon g \frac{\partial}{\partial g}\left[\frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}\right] \tag{5.9.26}$$

现在令 $\varepsilon \to 0$。按盖尔曼 - 劳定理的假定，$\frac{|\psi_0(\varepsilon)\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0(\varepsilon)\rangle}$ 对所有级微扰都存在，是有限的，而且分子、分母中都是 $|\psi_0(\varepsilon)\rangle$，对 ε 依赖关系相同，因此当 $\varepsilon \to 0$ 时，(5.9.26) 式右端为零。得

$$\frac{H|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle} = \frac{E|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle}$$

定理得证。

显然，由于绝热近似下的哈密顿量(5.9.1)式对 $t \to \pm\infty$ 都适用，定义状态 $|\psi_0'\rangle$，使它满足

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{U_I^\varepsilon(0,+\infty)|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|U_I^\varepsilon(0,+\infty)|\phi_0\rangle} = \frac{|\psi_0'\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0'\rangle} \tag{5.9.27}$$

同样的论证可以证明：$\frac{|\psi_0'\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0'\rangle}$ 也是 H 的一个本征态，满足

$$H\frac{|\psi_0'\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0'\rangle} = E\frac{|\psi_0'\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0'\rangle} \tag{5.9.28}$$

若 H 无简并，$\frac{|\psi_0\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0\rangle}$ 和 $\frac{|\psi_0'\rangle}{\langle\phi_0|\psi_0'\rangle}$ 是同一个态，有

$$\lim_{\varepsilon\to 0} \frac{U_I^\varepsilon(0,+\infty)|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|U_I^\varepsilon(0,+\infty)|\phi_0\rangle} = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{U_I^\varepsilon(0,-\infty)|\phi_0\rangle}{\langle\phi_0|U_I^\varepsilon(0,-\infty)|\phi_0\rangle} \tag{5.9.29}$$

(5.9.27) 和(5.9.29) 式是盖尔曼 - 劳定理的一个推论。

§5.10 WKB 近似

微扰方法固然是一种重要的近似方法，但也有许多问题，如超导、超流等，由于它的解根本不是相互作用耦合常数的解析函数，不可能展开成相互作用即微扰项的幂级数，因此根本不可能用微扰方法求解。于是自然想到：能否找不同于耦合常数的另外的参数，重新作级数展开。在物理学中，按不同对象用不同参数作级数展开的方案很多：有用粒子数 N 的倒数作参数展开的大 N 展式；有用色荷数的倒数展开的，等等。WKB 近似就是用普朗克常数作

$$2\sigma_2' = -\frac{\sigma_1'' + (\sigma_1')^2}{\sigma_0'} \tag{5.10.9}$$

…

它们的解分别是

$$\sigma_0' = \pm\, p(x) = \pm\, \sqrt{2m(E - U(x))}, \quad \sigma_0 = \pm \int^x p\mathrm{d}x' \tag{5.10.10}$$

$$\sigma_1' = -\frac{1}{2}\frac{p'}{p} = \left(\ln p^{-\frac{1}{2}}\right)', \quad \sigma_1 = -\ln\sqrt{p} + \ln C \tag{5.10.11}$$

余类推。因此，准确到 $O(\hbar)$，定态波函数 $\psi(x)$ 是

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\sigma/\hbar} = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\sigma_0+\sigma_1} = \mathrm{e}^{\pm\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int p\mathrm{d}x} \cdot \mathrm{e}^{-\ln\sqrt{p}} + C \\ &= \frac{C}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{\mathrm{i}\int_a^x k(x')\mathrm{d}x'\right\} + \frac{C_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\mathrm{i}\int_a^x k(x')\mathrm{d}x'\right\}\end{aligned} \tag{5.10.12}$$

式中

$$k(x) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E - U(x))} \tag{5.10.13}$$

现在分几个不同区域讨论：

(i) $E > U(x)$

这是经典允许区。我们总可以适当选择(5.10.12)式中的常数而将解 $\psi(x)$ 写成

$$\psi(x) = \frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_a^x k(x')\mathrm{d}x' + \alpha\right\} \tag{5.10.14}$$

在这区中 $|\psi(x)|^2 \propto \frac{1}{p}$，这个结果是几率流守恒定律的反映。由(5.10.14)式算出的几率流 $\propto |A|^2 p(x) = \text{const}$。

(ii) $E = U(x_i)$

满足条件 $E = U(x_i)$ 的点 x_i 称为转折点。在转折点处，$p(x_i) = 0$，解(5.10.12)式发散。半经典近似在转折点区的附近不能用。事实上，由(5.10.2)和(5.10.3)式显见，WKB近似的适用条件是

$$(\nabla \sigma_0)^2 \gg \hbar \, |\nabla^2 \sigma_0| \tag{5.10.15}$$

亦即

$$p^2 \gg \hbar \, |\nabla \cdot \boldsymbol{p}| \tag{5.10.16}$$

在一维情况下，适用条件是

$$1 \gg \frac{\hbar \left|\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x}\right|}{p^2} \tag{5.10.17}$$

注意到 $p = \sqrt{2m(E - U(x))}$，(5.10.17)式也写成

$$p^3 \gg m\hbar \left|\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right| \tag{5.10.18}$$

即WKB条件只适用于动量很大，势场变化缓慢的区域。在转折点及其邻域，(5.10.18)式不满足，不能用WKB近似。

为估计WKB近似不能适用的区域的大小，设 x_0 是转折点 $x_i(i = 1,2,\cdots)$ 中的一点。在 $x = x_0$ 点的邻域展开 $U(x)$，得

$$p^2 = 2m[E - U(x)] \approx 2m\left|\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right| |x - x_0| \tag{5.10.19}$$

将(5.10.19)式代入(5.10.18)式，得WKB近似适用的区域是

$$|x - x_0| \gg \frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{m\left|\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right|}\right)^{1/3} \tag{5.10.20}$$

或写成

$$|x - x_0| \gg \frac{\hbar}{2p} = \frac{\lambda}{4\pi} \tag{5.10.21}$$

λ是在 x 点和动量 p 相应的波长。在反转点 x_0 附近 $\frac{\lambda}{4\pi}$ 区域，半经典近似不适用，要用另外的方法求解。

(iii) $E < U(x)$

这是经典不允许区。在这一区中，$k(x)$ 是虚数，取为 $k(x) = \mathrm{i}\kappa(x)$，$\kappa(x) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m[U(x)-E]}$ 是实数，(5.10.12) 式的定态波函数是

$$\psi(x) = \frac{c}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int_a^x \kappa(x')\mathrm{d}x'\right\} + \frac{c_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{\int_a^x \kappa(x')\mathrm{d}x'\right\} \tag{5.10.22}$$

下面讨论几个直接用 WKB 近似求解的例子。

1. 势阱和玻尔-索末菲尔特量子化条件

如图 5.10.1，讨论 $E > U(x)_{\min}$ 的情况，转折点的条件是

$$U(x_1) = U(x_2) = E$$

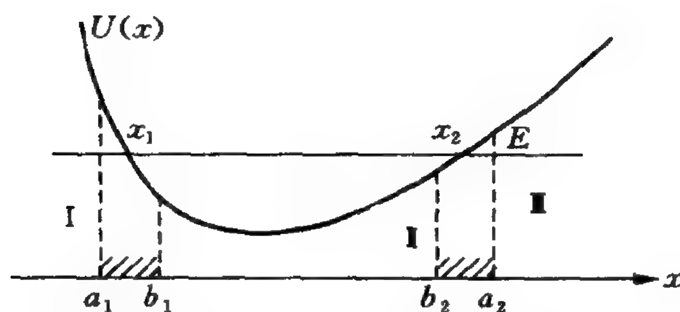


图 5.10.1 粒子在一维势阱中的运动

在图中 $[a_1, b_1]$ 和 $[b_2, a_2]$ 区半经典近似不适用。在区域 I 和 II 中的波函数分别是

$$\psi_I(x) = \frac{c_1}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int_x^{x_1} \kappa(x')\mathrm{d}x'\right\}, \quad x < a_1 \tag{5.10.23}$$

$$\psi_{\mathrm{III}}(x)=\frac{c}{\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\int_{x_2}^{x}\kappa(x')\mathrm{d}x'\right\},\quad x>a_2$$

(5.10.24)

这是指数衰减解。在第 Ⅱ 区中，波函数是个振荡函数，解是

$$\psi_{\mathrm{II}}(x)=\frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x_1}^{x}k(x')\mathrm{d}x'+\alpha\right\},\quad b_1\leqslant x\leqslant b_2$$

(5.10.25)

在$[a_1,b_1]$区和$[b_2,a_2]$区，我们不能直接用半经典近似解，而必须直接求解薛定谔方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+k^2\psi=0,\qquad k^2=\frac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]\quad(5.10.26)$$

将$U(x)$在$x=x_1$点展开，只取头两项，得

$$U(x)=E-F(x-x_1),\quad F=\left|\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right)_{x=x_1}\right|$$

(5.10.27)

方程(5.10.26)变为

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+F(x-x_1)\right]\psi=0\qquad(5.10.28)$$

这是个线性势的薛定谔方程。按 §2.7 它的解是艾里(Airy)函数。引入

$$\xi=\left(\frac{2mF}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{3}}(x_1-x)\qquad(5.10.29)$$

由(5.10.20)式，半经典近似适用区域是$|\xi|\gg1$。我们感兴趣的只是艾利函数在$|\xi|\gg1$的渐近解，以便和半经典近似解光滑连接。利用贝塞尔函数的渐近行为，可求出$\psi(\xi)$的渐近解是

$$\psi(\xi)=\begin{cases}\dfrac{1}{2}\xi^{-1/4}\exp\left[-\dfrac{2}{3}\xi^{3/2}\right], & \xi\gg 1\\ |\xi|^{-1/4}\sin\left\{\dfrac{2}{3}|\xi|^{3/2}+\dfrac{\pi}{4}\right\}, & -\xi\gg 1\end{cases}$$

(5.10.30)

当 $x>x_1$ 时，$k(x)=\sqrt{\dfrac{2m}{\hbar^2}[E-U(x)]}=\sqrt{\dfrac{2mF}{\hbar^2}(x-x_1)}$，有

$$\frac{2}{3}|\xi|^{3/2}=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2mF}{\hbar^2}}(x-x_1)^{3/2}=\int_{x_1}^{x}k(y)\mathrm{d}y$$

(5.10.31)

当 $x<x_1$ 时，$\kappa(x)=\sqrt{\dfrac{2m}{\hbar^2}[U(x)-E]}=\sqrt{\dfrac{2mF}{\hbar^2}(x_1-x)}$，有

$$\frac{2}{3}\xi^{3/2}=\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2mF}{\hbar^2}}(x_1-x)^{3/2}=\int_{x}^{x_1}\kappa(y)\mathrm{d}y \quad (5.10.32)$$

因此，方程(5.10.28)的解在区间$[a_1,b_1]$的边界 a_1 和 b_1 处的结果是

$$\psi(x)=\begin{cases}\dfrac{B}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\displaystyle\int_{x}^{x_1}\kappa(y)\mathrm{d}y\right\} & \text{在 } a_1 \text{ 处}\\ \dfrac{B}{\sqrt{p}}\sin\left\{\displaystyle\int_{x_1}^{x}k(y)\mathrm{d}y+\dfrac{\pi}{4}\right\} & \text{在 } b_1 \text{ 处}\end{cases}$$

(5.10.33)

比较(5.10.23)，(5.10.25)和(5.10.33)式后，得

$$B=A,\quad 2C_1=A,\quad \alpha=\pi/4 \qquad (5.10.34)$$

在$[b_2,a_2]$区间边界 b_2,a_2 处的解也可用类似方法求得，事实上，只要将 x 轴的方向反过来，再把 x_1 改成 x_2，由(5.10.33)式可得

$$\psi(x)=\begin{cases}\dfrac{D}{2\sqrt{|p|}}\exp\left\{-\displaystyle\int_{x_2}^{x}\kappa(x')\mathrm{d}x'\right\} & \text{在 } a_2 \text{ 处}\\ \dfrac{D}{\sqrt{p}}\sin\left\{\displaystyle\int_{x}^{x_2}k(x')\mathrm{d}x'+\dfrac{\pi}{4}\right\} & \text{在 } b_2 \text{ 处}\end{cases}$$

(5.10.44)

将(5.10.34)式代入(5.10.25)式后，可将区间 Ⅱ 的解写成

$$\begin{aligned}\psi_{\mathrm{I}}(x)&=\frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x_1}^{x}k(x')\mathrm{d}x'+\frac{\pi}{4}\right\}\\&=\frac{-A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x}^{x_2}k(x')\mathrm{d}x'+\frac{\pi}{4}-\frac{\pi}{2}+\int_{x_2}^{x_1}k(x')\mathrm{d}x'\right\}\end{aligned}$$

(5.10.45)

波函数光滑连接的条件是

$$\begin{cases}D=2C=(-1)^{n+1}A\\ \displaystyle\int_{x_2}^{x_1}k(x')\mathrm{d}x'-\frac{\pi}{2}=n\pi,\end{cases}\quad(n=0,1,2,\cdots)$$

(5.10.46)

于是，如果引入从 x_1 到 x_2，再从 x_2 返回到 x_1 的回路积分 $\oint p\mathrm{d}x$，由(5.10.46)式的第二个式子给出

$$\oint p\mathrm{d}x=2\int_{x_1}^{x_2}p\mathrm{d}x=2\pi\hbar\left(n+\frac{1}{2}\right)\qquad(5.10.47)$$

这正是波尔－索末菲尔特量子化条件。它与波尔量子论公式相差一个常数 $h/2$。

在计算过程中可以看出，ψ 在$[x_1,x_2]$区间外是指数衰减的，在区间内是振荡函数

$$\psi(x)=\frac{A}{\sqrt{p}}\sin\left\{\int_{x_1}^{x}k(x')\mathrm{d}x'+\frac{\pi}{4}\right\}\qquad(5.10.48)$$

正弦函数中的位相因子是$\int_{x_1}^{x} k(x')\mathrm{d}x' + \pi/4$。当$x$从$x_1$变到$x_2$时，位相从$\pi/4$变到$\left(n+\frac{3}{4}\right)\pi$。在这个区间中$\psi(x)$有$n$个零点。而按(5.10.21)式，半经典近似成立的条件是$\lambda \ll (x_2 - x_1)$。因此，只有对量子数n很大的态才能用半经典近似。这当然是非常合理的结果。

如果讨论的是一维谐振子，$U(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$，若转折点在$x=\pm a$处，则能量$E=\frac{1}{2}m\omega^2a^2$，动量$p=m\omega\sqrt{a^2-x^2}$，代入公式(5.10.47)后给出

$$\oint p\mathrm{d}x = 2\pi\frac{E}{\omega} = \left(n+\frac{1}{2}\right)2\pi\hbar \tag{5.10.49}$$

即

$$E=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{5.10.50}$$

这正是谐振子能谱熟知的结果。

2. 势垒贯穿

为方便起见，讨论如图5.10.2势垒。假定入射粒子动量$p=\hbar k_0$，能量$E<U$，由于区域Ⅰ和Ⅲ的势场为零，波函数是

$$\psi_1 = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_0x} \tag{5.10.51}$$

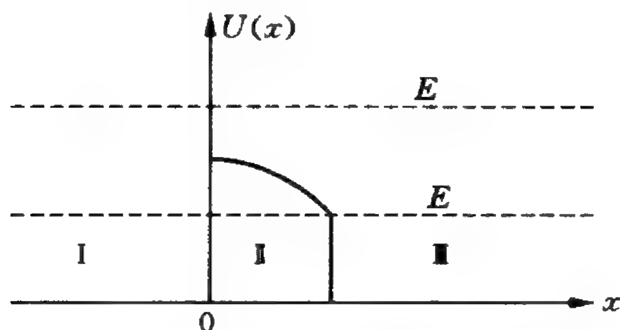


图5.10.2 粒子在一维势垒中的运动

$$\psi_{\mathrm{III}} = C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0x} \tag{5.10.52}$$

第 Ⅱ 区的波函数为 WKB 近似公式(5.10.22) 给出

$$\psi_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}}\left\{\alpha\exp\left[\int_0^x\kappa(y)\mathrm{d}y\right]+\beta\exp\left[-\int_0^x\kappa(y)\mathrm{d}y\right]\right\} \tag{5.10.53}$$

WKB 近似成立的条件 $\kappa(x)$ 是 x 的慢变函数,因此求 $\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x$ 时可近似认为只要对指数因子上的 x 求微商。$x=0$ 处波函数 ψ 和 $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$ 连续的条件给出

$$\begin{cases}\sqrt{a}\,(A+B)=\alpha+\beta\\ \mathrm{i}k_0(A-B)=\sqrt{a}\,(\alpha-\beta)\end{cases} \tag{5.10.54}$$

$$a \equiv \kappa(0) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m[U(0)-E]} \tag{5.10.55}$$

$x=l$ 处 ψ 和 $\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}x}$ 连续给出

$$\begin{cases}\alpha\mathrm{e}^{\gamma}+\beta\mathrm{e}^{-\gamma}=C\sqrt{b}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0l}\\ \sqrt{b}\,[\alpha\mathrm{e}^{\gamma}-\beta\mathrm{e}^{-\gamma}]=\mathrm{i}k_0C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0l}\end{cases} \tag{5.10.56}$$

$$b=\frac{1}{\hbar}\sqrt{2m[U(l)-E]},\quad \gamma=\frac{1}{\hbar}\int_0^l\sqrt{2m[U(x)-E]}\mathrm{d}l \tag{5.10.57}$$

从(5.10.56) 式中解出 α 和 β,得

$$\begin{aligned}\alpha&=\frac{1}{2}\left[\sqrt{b}+\frac{\mathrm{i}k_0}{\sqrt{b}}\right]C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0l-\gamma}\\ \beta&=\frac{1}{2}\left[\sqrt{b}-\frac{\mathrm{i}k_0}{\sqrt{b}}\right]C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_0l+\gamma}\end{aligned} \tag{5.10.58}$$

WKB 近似只对足够"宽"的慢变位垒 $\gamma=\bar{\kappa}l\gg1$ 才能用。这时由(5.10.58) 式得 $\alpha\ll\beta$,在联立(5.10.54),(5.10.56) 式计算 C/A

时可略去 α，得

$$\frac{C}{A}=\frac{4\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_0 l-\gamma}}{\left(\frac{1}{\sqrt{a}}-\frac{\sqrt{a}}{\mathrm{i}k_0}\right)\left(\sqrt{b}-\frac{\mathrm{i}k_0}{\sqrt{b}}\right)} \tag{5.10.59}$$

于是得到贯穿系数 D 是

$$D=\left|\frac{C}{A}\right|^2=\frac{16\mathrm{e}^{-2\gamma}}{\left[\frac{b}{a}+\frac{ab}{k_0^2}+\frac{k_0^2}{ab}+\frac{a}{b}\right]}$$
$$\approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_0^l \sqrt{2m[U(x)-E]}\mathrm{d}x\right\} \tag{5.10.60}$$

问题 1 若 $U(x<0)=0, U(x>l)=U_l\neq 0$，证明穿透系数公式(5.10.60)仍然成立。

更一般情况，对一般的势垒，可以证明穿透系数的公式是

$$D\approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m[U(x)-E]}\mathrm{d}x\right\} \tag{5.10.61}$$

其中，x_1, x_2 是转折点，满足 $U(x_1)=U(x_2)=E$。

通常，在用 WKB 方法处理问题时，并不需要在每个区间都去解薛定谔方程，再用连接条件讨论它的解，去定常数。实际上可以用一些已经算好的连接公式直接把各个区间的解写出来。这些连接公式是：

对 $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}>0$ 的情况，有：

$$\frac{2}{\sqrt{\hbar\, k(x)}}\cos\left(\int_x^a k(x')\mathrm{d}x'-\frac{\pi}{4}\right)\leftrightarrows\frac{1}{\sqrt{\hbar\,\kappa(x)}}\exp\left(-\int_a^x \kappa(x')\mathrm{d}x'\right) \tag{5.10.62}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\hbar\, k(x)}}\sin\left(\int_x^a k(x')\mathrm{d}x'-\frac{\pi}{4}\right)\leftrightarrows-\frac{1}{\sqrt{\hbar\,\kappa(x)}}\exp\left(\int_0^x \kappa(x')\mathrm{d}x'\right) \tag{5.10.63}$$

而另一方面，对 $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}<0$ 的情况，有：

$$\frac{1}{\sqrt{\hbar\,\kappa(x)}}\exp\left(-\int_x^a \kappa(x')\mathrm{d}x'\right) \leftrightarrows \frac{2}{\sqrt{\hbar\,k(x)}}\cos\left(\int_a^x k(x')\mathrm{d}x' - \frac{\pi}{4}\right) \tag{5.10.64}$$

$$-\frac{1}{\sqrt{\hbar\,\kappa(x)}}\exp\left(\int_x^a \kappa(x')\mathrm{d}x'\right) \leftrightarrows \frac{1}{\sqrt{\hbar\,k(x)}}\sin\left(\int_a^x k(x')\mathrm{d}x' - \frac{\pi}{4}\right) \tag{5.10.65}$$

利用这些连接公式时必须满足两个条件：

(i) 在转折点两边的区域须比德布罗意波长大得多；

(ii) 转折点附近势能曲线近似为一直线，曲线斜率变化不大。

本 章 小 结

1. 定态微扰理论

在 $\left|\frac{H'_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}\right| \ll 1, E_n^{(0)} \neq E_k^{(0)}, H_0$ 的本征值和本征函数已知的条件下，对非简并情况，能级和波函数的公式是：

简并子空间中对角化。

2. 定态薛定谔方程可由 $\langle H\rangle=\int\psi^* H\psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}$ 在归一条件 $\int\psi^*\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}=1$ 的约束下对波函数的变分给出。

选择尝试波函数 $\phi(\lambda)$，算 H 的平均值 $\langle H\rangle$，它是变分参量 λ 的函数，由极值条件 $\left.\frac{\delta\langle H\rangle}{\delta\lambda}\right|_{\lambda_0}=0$ 定出 λ_0，求出 $\langle H(\lambda_0)\rangle$，它表示基态能量的上限。

3. 含时微扰理论

由 Φ_k 态跃迁到 Φ_m 态的几率是

$$W_{k\to m}=|a_m(t)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^t H'_{mk}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{mk}t'}\mathrm{d}t'\right|^2$$

对于周期性微扰：$H'(t)=\hat{F}\,(\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}+\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t})$，有

$$W_{k\to m}=\frac{2\pi t}{\hbar}|F_{mk}|^2\delta(\varepsilon_m-\varepsilon_k\pm\hbar\omega)$$

如果末态是连续谱，由能量为 ε_k 的态跃迁到能量间隔为 $\varepsilon_m\to\varepsilon_m+\Delta\varepsilon_m$ 的态的跃迁几率由费米黄金规则给出

$$W=\frac{2\pi t}{\hbar}|H'_{mk}|^2\rho(\varepsilon_m,\beta)$$

$\rho(\varepsilon_m,\beta)$ 是态密度。

4. 光的发射和吸收

自然光照射到原子上，跃迁几率由坐标矩阵给出，是偶极跃迁。爱因斯坦几率系数是：受激跃迁满足

$$B_{km}=B_{mk}=\frac{4\pi e^2}{3\hbar^2}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2$$

自发跃迁满足

$$A_{mk}=\frac{\hbar\omega_{mk}^3}{c^3\pi^2}B_{mk}=\frac{4e^2\omega_{mk}^3}{3\hbar c^3}|\boldsymbol{r}_{mk}|^2$$

5. 在微扰理论中常用相互作用图景，在这个图景中

$$|\psi_I(t)\rangle=\mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}|\psi_S(t)\rangle;\quad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_I(t)\rangle=H_I(t)|\psi_I(t)\rangle$$

$$O_I(t) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}H_0t/\hbar}O_S\mathrm{e}^{-\mathrm{i}H_0t/\hbar},\quad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial O_I(t)}{\partial t} = [O_I(t), H_0]$$

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I(t,t_0)|\psi_I(t_0)\rangle$$

$$U_I(t,t_0) = \sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\right)^n\frac{1}{n!}\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_1\cdots\int_{t_0}^{t}\mathrm{d}t_n T[H_I(t_1)\cdots H_I(t_n)]$$

在绝热近似下，微扰基态和无微扰基态之间的关系由盖尔曼 - 劳定理给出。

6. WKB 近似是按$\hbar$展开的半经典近似。在计算过程中可用连接公式给出各不同区间的波函数对应关系式。用 WKB 近似，可证明一维情况下的玻尔 - 索末菲尔特量子化条件

$$\oint p\mathrm{d}x = \left(n + \frac{1}{2}\right)h$$

以及垫垒穿透系数

$$D \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{2m[U(x) - E]}\mathrm{d}x\right\}。$$

习　　题

5.1 如果类氢原子的核不是点电荷，而是半径为r_0，电荷均匀分布的小球，计算这种效应对类氢原子基态能量的一级修正。

5.2 转动惯量为I，电矩为D的空间转子处在均匀电场$\vec{\mathscr{E}}$中，如果电场较小，用微扰理论求转子基态能量的二级修正。

5.3 转动惯量为I，电矩为D的平面转子处在均匀弱电场$\vec{\mathscr{E}}$中，电场处在转子运动的平面上，用微扰法求转子的能量的二级修正。

5.4 设哈密顿量在能量表象中的矩阵是$\begin{pmatrix} E_1^0 + a & b \\ b & E_2^0 + a \end{pmatrix}$，$a$，$b$ 是实数。

(i) 用微扰公式求能量至二级修正值；

(ii) 直接用求解能量本征方程的方法求能量的准确解，并与(i) 的结果比较。

5.5 设哈密顿量在能量表象中的矩阵是$\begin{pmatrix} E_1^0 & 0 & \lambda_a \\ 0 & E_1^0 & \lambda_b \\ \lambda_a^* & \lambda_b^* & E_2^0 \end{pmatrix}$，$(E_2^0 > E_1^0)$

(i) 用简并微扰方法求能量到二级修正；

(ii) 求能量的准确解，并与(i)的结果比较。

5.6 在简并情况下，求简并微扰论的波函数的一级修正和能量的二级修正。

5.7 一维非简谐振子的哈密顿量为

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \beta x^3$$

$b \approx R(1-\beta/3)$，且 $\beta \ll 1$，利用微扰论，准确到一级近似求椭球形核相对于球形核基态能量的变化。

（提示：作变量代换，将椭球形势阱化成球形势阱后再讨论微扰影响。）

5.14 一根长度为 d 质量均匀分布的棒可绕其中心在一平面内转动。棒的质量为 M。在棒的两端分别有电荷 $+Q$ 和 $-Q$。

(i) 写出体系的哈密顿量、本征函数和本征值。

(ii) 如果在转动平面内存在一电场强度为 $\mathscr{E}$ 的弱电场，精确到一级修正，它的本征函数和能量如何变化？

(iii) 如果这个电场很强，求基态的近似波函数和相应的能量值。

5.15 一个量子体系由哈密顿量 $H = H_0 + H'$ 描述，其中 $H' = \mathrm{i}\lambda[A, H_0]$ 是一个加在非微扰哈密顿量 H_0 上的微扰，A 是个厄米算符，λ 是一个实数。设 B 是另一个厄米算子，而且 $C = \mathrm{i}[B, A]$.

(i) 已知 A,B,C 在无微扰（非简并）基态的平均值为 $\langle A\rangle_0, \langle B\rangle_0, \langle C\rangle_0$。当微扰加入时，求 B 在微扰后的基态上的平均值至 λ 的第一级。

(ii) 将这个结果用到如下三维问题上：

$$H_0 = \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2\right),\ H' = \lambda x_3$$

计算 x_i 在基态的平均值 $\langle x_i\rangle (i = 1,2,3)$ 至 λ 的最低阶，并将这个结果和精确解相比较。

5.16 设在 $t = 0$ 时，荷电为 e 的线性谐振子处于基态。在 $t > 0$ 时起，附加一与谐振子振动方向相同的恒定外电场 $\mathscr{E}$，求谐振子处在任意态的几率。

5.17 把处于基态的氢原子放在平行板电容器中。取平行板法线方向为 z 轴方向。电场沿 z 轴方向，可视为均匀电场。设电容器突然充电，然后放电，电场随时间的变化是

$$\mathscr{E}(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ \varepsilon_0 \mathrm{e}^{-t/\tau}, & t > 0 \end{cases} \quad (\tau \text{ 为常数})$$

求时间充分长后，氢原子跃迁到 $2s$ 态和 $2p$ 态的几率。

5.18 求氢原子的第一激发态的自发辐射系数。

5.19 一维运动的体系，从 $|m\rangle$ 态跃迁到 $|n\rangle$ 态所相应的振子强度定义为 $f_{nm} = \frac{2m\omega_{nm}}{\hbar}|\langle n|x|m\rangle|^2$，$m$ 是粒子质量，求证：

$$\sum_n f_{mn} = 1$$

5.20 一个处在第一激发态($2p$)的氢原子位于一空腔中，求空腔温度等于多少时，自发跃迁几率和受激跃迁几率相等？

5.21 一个粒子在吸引势$V(r)=-\frac{g^2}{r^{3/2}}$中运动，试用类氢原子的波函数作为尝试波函数，求基态能量。

5.22 取尝试波函数为$Ce^{-\alpha x^2}$，C为归一化常数，α是变分参数，试用变分法求谐振子的基态能量和基态波函数，并算出归一常数C。

5.23 考虑势$U=g|x|$的能级。

(i) 用量纲分析，推导本征值和参数(质量$m,\hbar,g$)的关系；

(ii) 用尝试波函数$\psi=C\theta(x+a)\theta(a-x)\left(1-\frac{|x|}{a}\right)$对基态能量作变分计算$\left(这里C,a是复数,\theta(x)=\begin{cases}0 & x<0\\ 1 & x>0\end{cases}\right)$；

(iii) 为什么$\psi=C\theta(x+C)\theta(a-x)$不是一个好的尝试波函数？

(iv) 如果要求第一激发态能量，你将如何处理？

5.24 介子一般可看成是夸克和反夸克($q\bar{q}$)的束缚态。考虑s态介子。设夸克质量为m_q，束缚q和$\bar{q}$的势$U=\frac{A}{r}+Br$，$A<0,B>0$。

(i) 选用类似于氢原子基态波函数的$\psi=e^{-r/a}$作为尝试波函数，用变分法求基态能量(在用变分法决定a的方程中，可近似取$A=0$来简化计算)。

(ii) 用不确定性原理估算基态能量，并和变分法的结果(i)比较。

5.25 一个质量为m的粒子在汤川势$U(r)=-\lambda\frac{e^{-\mu r}}{r}$中运动，用变分法，取尝试波函数$\psi=e^{-\alpha r}$，问$\lambda$的临界值$\lambda_0$等于多少时，能使得$\lambda<\lambda_0$无束缚态，$\lambda>\lambda_0$有束缚态？

5.26 能量为E的粒子受到势场为$U(x)=\begin{cases}U_0\left(1-\frac{x^2}{a^2}\right), & -a\leqslant x\leqslant a\\ 0, & |x|>a\end{cases}$散射，设$E<U_0$，用WKB近似求贯穿系数。

5.27 设粒子在势能$U(x)=-\frac{U_0}{\mathrm{ch}^2\left(\frac{x}{a}\right)}$的场中运动，用WKB近似求粒子的能量。

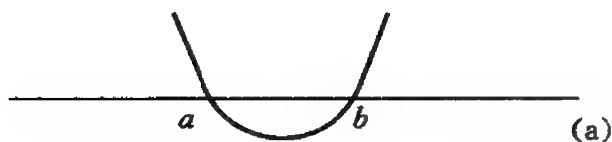
5.28 能量与 E 的粒子受到势能 $U(x)=U_0\frac{b^2}{b^2+(x-a)^2}$ 的场散射，若 $E<U_0$，用 WKB 近似求贯穿系数。

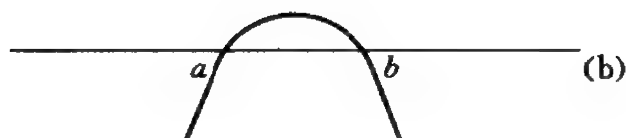
5.29 在 WKB 近似中，假定势场 $U(x)$ 在转折点 x_0 附近的展开式中，有 $\left.\frac{\partial U}{\partial x}\right|_{x_0}=\left.\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}\right|_{x_0}=\cdots=\left.\frac{\partial^{n-1} U}{\partial x^{n-1}}\right|_{x_0}=0,\left.\frac{\partial^n U}{\partial x^n}\right|_{x_0}\neq 0$，求这时 WKB 近似的连接公式?这时玻尔－索末菲尔特量子化条件是否仍然成立?

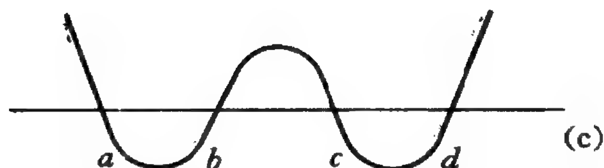
(参阅：李伟雄、苏汝铿：复旦学报 **24**(1985)471；H. Kroemer, Amer. J. Phys. **43**(1975)514)。

5.30 一维薛定谔方程为 $\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{p^2}{\hbar^2}\psi=0,p^2=2m[E-U(x)]$。下述联接公式可用于连接经典转折点 x_0 两边的 WKB 波函数：

$$\frac{\sin\left(|\omega|+\frac{\pi}{4}+\lambda\right)}{|p(x)|^{\frac{1}{2}}}\leftrightarrow\frac{\cos(\lambda)e^{-|\omega|}}{2|p(x)|^{1/2}}+\frac{\sin(\lambda)e^{+|\omega|}}{|p(x)|^{1/2}}$$







习题 5.30 图

其中 λ 是任意的，$|\omega|=\left|\int_{x_0}^{x}p(x')dx'\right|$。

(i) 推导如图 a 势阱下的本征值方程。

(ii) 如粒子从左边入射(图 b),计算穿透几率。

(iii) 一个对称双势阱(图 c),推导本征值方程并与(i) 单势阱的结果作比较。假定穿透几率很小,求能量分裂。

5.31 讨论一个电子在恒定,均匀,沿 z 方向外磁场 B 作用下作三维运动,取矢势为 $A_x=-\frac{1}{2}By, A_y=\frac{1}{2}Bx, A_z=0$,电子质量为 m,电荷为 $-e$,

(i) 求基态的本征函数系和基态简并度。

(ii) 将问题约化为二维并考虑电子在平面轨道上运动,(即 z 方向无运动),经典地,若 ρ 是平面轨道半径,轨道通过的通量是 $B\pi\rho^2$, $\rho=x^2+y^2$,计算通量的量子力学平均值

$$\langle \pi B\rho^2\rangle \equiv \int \mathrm{d}x\mathrm{d}y\psi^*(\pi B\rho^2)\psi$$

证明对具有大轨道的体系,通过轨道的通量是量子化的。解释为什么这个结论只对大轨道正确,求通量量子化的单位。

第六章 自旋和角动量

非相对论量子力学在解释许多实验现象上获得了成功。用薛定谔方程算出的谱线频率，谱线强度等也和实验结果相符。但是，更进一步的实验事实发现，还有许多现象尚待进一步解释。例如，光谱线在磁场中的分裂，光谱线的精细结构等，用前面几章的理论无法解释。根本原因在于，以前的理论只涉及轨道角动量。进一步的实验事实表明，电子还具有自旋角动量。

应该指出，在非相对论量子力学中，自旋是作为一个新的附加的量子数引入的。我们只是根据电子具有自旋的实验事实，在薛定谔方程中硬加上自旋。本章的理论也只是局限在这样的框架内。以后在相对论量子力学中，将证明，电子的自旋就像电荷一样，将自然地包含在相对论的波动方程——狄拉克方程中。电子轨道角动量在狄拉克方程中不再守恒，只有轨道角动量与自旋角动量之和，总角动量才是守恒量。

在本章中，我们将先从实验上引入自旋，分析自旋角动量的性质，建立包含自旋在内的非相对论量子力学方程——泡利方程。然后讨论角动量的耦合，并进一步讨论光谱线在磁场中的分裂和精细结构。我们还会对电子在磁场中的一些其他的有趣的重要现象作些探讨。

§6.1 电子自旋

施特恩(Stern)-格拉赫(Gerlach)实验是发现电子具有自旋的最早的实验之一。如图6.1.1，由K源射出的处于s态的氢原子束经过狭缝和不均匀磁场，照射到底片PP上。结果发现射线束方向发生偏转，分裂成两条分立的线。这说明氢原子具有磁矩，在非

均匀磁场的作用下受到力的作用而发生偏转。由于这是处于 s 态的氢原子，轨道角动量为零。s 态氢原子的磁矩不可能由轨道角动量产生。这是一种新的磁矩。另外，由于实验上发现只有两条谱线，因而这种磁矩在磁场中只有两种取向，是空间量子化的，而且只取两个值。假定原子具有的磁矩为 $\boldsymbol{M}$，则它在沿 z 方向的外磁场 $\mathscr{H}$ 中的势能为

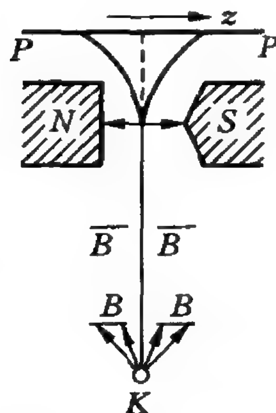


图 6.1.1 施特恩-格拉赫实验

$$U = -\boldsymbol{M}\cdot\mathscr{H} = M\mathscr{H}_z\cos\theta \quad (6.1.1)$$

θ 为外磁场与原子磁矩之间的夹角。按(6.1.1)式，原子在 z 方向所受的力是

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = M\frac{\partial \mathscr{H}_z}{\partial z}\cos\theta \qquad (6.1.2)$$

实验证明，这时分裂出来的两条谱线分别对应于 $\cos\theta = +1$ 和 -1 两个值。

为了解释旋特恩-格拉赫实验，乌伦贝克(Uhlenbeck)和哥德斯密脱(Goudsmit)提出了电子具有自旋角动量的说法，他们认为：

(1) 每个电子都具有自旋角动量 $\boldsymbol{S}$，$\boldsymbol{S}$ 在空间任何方向上的投影只能取两个值。若将空间的任意方向取为 z 方向，则

$$S_z = \pm \hbar/2 \qquad (6.1.3)$$

(2) 每个电子均具有自旋磁矩 $\boldsymbol{M}_s$，它与自旋角动量之间的关系是

$$\boldsymbol{M}_s = -\frac{e}{m}\boldsymbol{S}(\text{SI}) \quad 或 \quad \boldsymbol{M}_s = -\frac{e}{mc}\boldsymbol{S}(\text{CGS}) \quad (6.1.4.)$$

式中(SI)表示国际单位，CGS表示CGSE单位。由于在许多量子力学参考书及文献中常用 CGSE 单位，为方便读者，我们主要用 CGSE 单位但将 SI 单位的结果也写在这里。(6.1.4)式中，电子带

的电荷是 $-e$，质量是 m。由于 s 取值量子化，因此，$\boldsymbol{M}_s$ 在空间任意方向上的投影也只能取两个值

$$M_{sz}=\pm\frac{e\hbar}{2m}=\pm M_B(\mathrm{SI})\quad 或 \quad M_{sz}=\frac{e\hbar}{2mc}=\pm M_B(\mathrm{CGS})\tag{6.1.5}$$

M_B 是玻尔磁子。由(6.1.5)式可见，电子自旋磁矩和自旋角动量之比是

$$\frac{M_{sz}}{S_z}=-\frac{e}{m}\ (\mathrm{SI});\ \frac{M_{sz}}{S_z}=-\frac{e}{mc}\ (\mathrm{CGS})\tag{6.1.6}$$

这个比值称为电子自旋的回转磁比率。另外，由于轨道角动量和轨道磁矩满足

$$\boldsymbol{M}_L=-\frac{e}{2m}\boldsymbol{L}\ (\mathrm{SI});\ \boldsymbol{M}_L=-\frac{e}{2mc}\boldsymbol{L}\ (\mathrm{CGS})\tag{6.1.7}$$

因而轨道运动的回转磁比率是 $-\frac{e}{2m}$ (SI)，或 $-\frac{e}{2mc}$ (CGS)。自旋回转磁比率是轨道运动回转磁比率的两倍。

自旋是电子的一种固有的属性。千万不要认为，电子自旋是因为电子在作机械的自转引起。可以证明，如果将电子想象成为一个电荷均匀分布的小球，由于电子的半径约为 2.8×10^{-13}cm，要想使它的磁矩由于自转而达到一个玻尔磁子，则它的表面旋转速度将超过光速。这当然是不可能的。电子自旋是一个新的自由度，与电子的空间运动完全无关。电子自旋是电子的内禀属性。电子的自旋磁矩是内禀磁矩。事实上，随着人们认识的深入，越来越发现对于某些粒子，除了时空自由度还有其他的自由度。例如质子和中子，除时空，自旋外，还有同位旋。夸克则还具有“味”和“色”等自由度。不过，自旋自由度是除时空自由度外的第一个新发现。值得指出的是，电子自旋角动量与轨道角动量不同，电子自旋的取值是 $\pm\hbar/2$，而不是$\hbar$的整数倍。电子自旋的 g 因子 $|g_s|$ 是 2，轨道的 $|g_l|$ 为 1。当然，自然界中也存在着自旋取$\hbar$整数值的粒子。我们在

全同粒子一章中再作讨论。

§6.2 电子的自旋算符和自旋函数

电子具有自旋，这个新的自由度具有下述特色：

(1) 它是个内禀的物理量，不能用坐标、动量，时间等变量表示。

(2) 它完全是一种量子效应，没有经典的对应量。也可以说，当$\hbar \to 0$时，自旋效应消失。

(3) 它是角动量，满足角动量算符的最一般的对易关系。而且电子自旋在空间中任何方向的投影只取 $\pm \hbar/2$ 两个值。

现在根据电子自旋的上述特点，找出自旋算符的矩阵表示，以及自旋算符的本征函数。首先，自旋既然是个物理量，在量子力学中，它应该用线性厄米算符表示。其次，既然是算符，它的性质就应该由算符所满足的对易关系决定。由于自旋具有角动量性质，而角动量算符 $\boldsymbol{J}$ 满足的对易关系是

$$\hat{\boldsymbol{J}} \times \hat{\boldsymbol{J}} = i\hbar \hat{\boldsymbol{J}} \tag{6.2.1}$$

在量子力学中，千万不要有一种误解，即角动量就是$\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$. $\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}$只是轨道角动量，是角动量的一种，它也满足(6.2.1)式。在量子力学中，角动量的定义是通过对易子给出的。按定义，凡满足对易关系(6.2.1)式的算符称为角动量。自旋既然是角动量，自旋算符必须满足

$$\hat{\boldsymbol{S}} \times \hat{\boldsymbol{S}} = i\hbar \hat{\boldsymbol{S}} \tag{6.2.2}$$

写成分量形式是

$$\begin{cases} \hat{S}_x \hat{S}_y - \hat{S}_y \hat{S}_x = i\hbar \hat{S}_z \\ \hat{S}_y \hat{S}_z - \hat{S}_z \hat{S}_y = i\hbar \hat{S}_x \\ \hat{S}_z \hat{S}_x - \hat{S}_x \hat{S}_z = i\hbar \hat{S}_y \end{cases} \tag{6.2.3}$$

由于$\hat{S}$在空间中任意方向的投影只能取$\pm\hbar/2$两个值。因此，任意选定x,y,z坐标后，$\hat{S}_x,\hat{S}_y,\hat{S}_z$三个算符的本征值都是$\pm\hbar/2$；$S_x^2$，$S_y^2$，$S_z^2$的值都是$\hbar^2/4$，即

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \hbar^2/4 \tag{6.2.4}$$

$\hat{S}^2$的本征值是

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \tag{6.2.5}$$

若将任何角动量平方算符的本征值记为$J^2 = j(j+1)\hbar^2$，j称为角动量量子数，则自旋角动量量子数s满足

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2, \quad s = 1/2 \tag{6.2.6}$$

为方便起见，引入算符$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$，令

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{6.2.7}$$

即

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_x,\ \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_y,\ \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_z \tag{6.2.8}$$

由公式(6.2.2)及(6.2.7)式可得$\hat{\boldsymbol{\sigma}}$满足的对易关系是

$$\hat{\boldsymbol{\sigma}} \times \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2i\hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{6.2.9}$$

写成分量形式是

$$\begin{cases} \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y - \hat{\sigma}_y\sigma_x = 2i\hat{\sigma}_z \\ \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y = 2i\hat{\sigma}_x \\ \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_x - \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_z = 2i\hat{\sigma}_y \end{cases} \tag{6.2.10}$$

由(6.2.7)式可见,$\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 的本征值为 ± 1,而且

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1 \tag{6.2.11}$$

定义,任何算符$\hat{A}$ 和$\hat{B}$ 的反对易关系为

$$[\hat{A},\hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \tag{6.2.12}$$

由(6.2.10)式得

$$\begin{aligned}[\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y]_+ &= \hat{\sigma}_x\hat{\sigma}_y + \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_x \\ &= \frac{1}{2i}(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y)\hat{\sigma}_y + \frac{1}{2i}\hat{\sigma}_y(\hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_z - \hat{\sigma}_z\hat{\sigma}_y) \\ &= 0 \end{aligned} \tag{6.2.13}$$

同理,

$$[\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z]_+ = 0 \tag{6.2.14}$$

$$[\hat{\sigma}_z,\hat{\sigma}_x]_+ = 0 \tag{6.2.15}$$

$\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 之间相互反对易。

现在来找在特定表象下,$\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$ 算符的矩阵形式。由于$\hat{S}^2$ 与 $\hat{S}_z$ 对易(或称$\hat{\sigma}^2$ 与$\hat{\sigma}_z$ 对易),在它们的共同表象中,$\hat{S}_z$ 的矩阵必然是

$$S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0 \\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{6.2.16}$$

这是因为$\hat{S}_z$ 只有两个本征值,因而它对应的矩阵只能是 2×2 的矩阵,而且在$\hat{S}_z$ 自身表象中,矩阵对角线上的元素就是它的本征值。于是 σ_z 的矩阵是

$$\sigma_z = \begin{pmatrix}1 & 0 \\ 0 & -1\end{pmatrix} \tag{6.2.17}$$

为求出$\hat{\sigma}_x$,$\hat{\sigma}_y$在σ_z表象的矩阵形式,注意$\hat{\sigma}_x$与$\hat{\sigma}_z$反对易,,σ_x与σ_y也只能是 2×2 矩阵,令

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}a & b\\ c & d\end{pmatrix} \tag{6.2.18}$$

a,b,c,d 是待求的矩阵元。由于$\hat{S}_x$ 厄米,因此$\hat{\sigma}_x$ 也厄米,在(6.2.18)式中必有 $c=b^*$,再由

$$\begin{aligned}\sigma_x\sigma_z+\sigma_z\sigma_x&=\begin{pmatrix}a & b\\ b^* & d\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}a & b\\ b^* & d\end{pmatrix}\\&=\begin{pmatrix}a & -b\\ b^* & -d\end{pmatrix}+\begin{pmatrix}a & b\\ -b^* & -d\end{pmatrix}\\&=0\end{aligned} \tag{6.2.19}$$

得

$$a=0,\quad d=0,\quad \sigma_x=\begin{pmatrix}0 & b\\ b^* & 0\end{pmatrix} \tag{6.2.20}$$

又因$\sigma_x^2=1$,故有

$$\sigma_x^2=\begin{pmatrix}|b|^2 & 0\\ 0 & |b|^2\end{pmatrix}=1 \tag{6.2.21}$$

即 $|b|^2=1$,$b=e^{i\alpha}$,若取 $\alpha=0$,则

$$\sigma_x=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix} \tag{6.2.22}$$

利用(6.2.17),(6.2.22)及(6.2.10)式,可求得σ_y为

$$\begin{aligned}\sigma_y&=\frac{1}{2i}(\sigma_z\sigma_x-\sigma_x\sigma_z)\\&=\frac{1}{2i}\left[\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\right]\\&=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{6.2.23}$$

综合上述，最后得出

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.2.24}$$

相应地

$$S_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{6.2.25}$$

表示式(6.2.24)的$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$称为泡利矩阵。

应该指出，泡利矩阵只是满足$\hat{\sigma}$算符对易关系(6.2.9)式，在σ_z表象中给出的一种可能的矩阵。它不是唯一的。在(6.2.21)式中，$b = e^{i\alpha}$，泡利矩阵固定了$\alpha = 0$，这只是一种最方便的取法，而不是唯一的取法。事实上，只取定$\hat{\sigma}_z$，只固定了z轴，在x-y平面中还具有相角不确定性。角度α是相角不确定性的反映。泡利矩阵给定了α。

另外，还应该指出，泡利矩阵实际上是非常有用的。因为任何2×2的厄米矩阵都可表示为单位矩阵及$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$三个矩阵的线性组合。这些矩阵在处理自旋问题以及相对论性的狄拉克方程中特别有用。

例题 1 试在$(\hat{\sigma}^2,\hat{\sigma}_x)$的共同表象中求算符$\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z$对应的矩阵。

解 注意z本来就是空间中任意给定的方向，如果将原来的z轴看成新的x轴，仍保持右手坐标系，则原来的x轴变为新的y轴，原来的y轴变为新的z轴，在这个新的坐标系，或者说，在新的表象中，$\hat{\sigma}_x,\hat{\sigma}_y,\hat{\sigma}_z$对应的矩阵是

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \tag{6.2.26}$$

同样的方法还可以用来求出$(\hat{\sigma}^2, \hat{\sigma}_y)$共同表象中$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$对应的矩阵。　　　　　　　　　　　　　　　　解毕

再来求电子自旋算符对应的本征函数。在S_z表象中，由本征方程$S_z\chi_{\pm\frac{1}{2}} = \pm\dfrac{\hbar}{2}\chi_{\pm\frac{1}{2}}$及

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{6.2.27}$$

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{6.2.28}$$

可见S_z的本征函数为

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{6.2.29}$$

它们分别对应于$\hbar/2$及$-\hbar/2$两个本征值。$\chi_{\frac{1}{2}}$和$\chi_{-\frac{1}{2}}$是两个彼此正交而且各自归一的本征函数。

由于电子自旋算符可用(6.2.25)式表示，因此电子自旋算符的函数G也可以表示成2×2的矩阵

$$G = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} \tag{6.2.30}$$

包含自旋在内的电子波函数可表示为

$$\Psi = \begin{bmatrix} \psi_1(x,y,z,t) \\ \psi_2(x,y,z,t) \end{bmatrix} \tag{6.2.31}$$

其中

$$\psi_1(x,y,z,t) = \psi(x,y,z,\hbar/2,t) \tag{6.2.32}$$

$$\psi_2(x,y,z,t) = \psi(x,y,z,-\hbar/2,t) \qquad (6.2.33)$$

电子波函数(6.2.31)式的归一化必须同时对空间积分和对自旋求和,即

$$\int \Psi^+ \Psi \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \int (\psi_1^*, \psi_2^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \int (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 1 \qquad (6,2,34)$$

由 ψ 所给出的几率密度

$$\Psi^+ \Psi = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 \qquad (6.2.35)$$

表示在 t 时刻,在(x,y,z)点周围单位体积内找到电子的几率。其中 $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 分别表示在(x,y,z)点周围单位体积内找到自旋 $S_z=\hbar/2$ 和自旋 $S_z=-\dfrac{\hbar}{2}$ 的电子的几率。在略去自旋和轨道运动之间的相互作用的条件下,(6.2.32)及(6.2.33)式的 ψ_1 和 ψ_2 对$\boldsymbol{r}$有相同的函数形式。如果存在自旋-轨道耦合,ψ_1 和 ψ_2 对$\boldsymbol{r}$ 的函数形式可以不同。

算符 G 在自旋态中的平均值是

$$\langle G \rangle = \int \Psi^+ G \Psi \mathrm{d}\boldsymbol{r}$$

$$= \int (\psi^{1*}, \psi_2^*) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \mathrm{d}\boldsymbol{r} \qquad (6.2.35)$$

当然,如果只对自旋作平均,而不对空间作平均,则(6,2,35)式简化为

$$\langle G \rangle = \Psi^+ G \Psi$$

$$= (\psi_1^*, \psi_2^*) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$$

$$= \psi_1^* G_{11} \psi_1 + \psi_1^* G_{12} \psi_2 + \psi_2 * G_{21} \psi_1 + \psi_2^* G_{22} \psi_2$$

$$(6.2.36)$$

最后，应该特别强调指出，本节的讨论只适用于自旋为 1/2 的体系，比如电子。对于自旋取其他数值的粒子，比方自旋为 1，自旋算符要用 3 × 3 矩阵表示。但可仿照本节的方法另行讨论。

§6.3 粒子在电磁场中的运动，泡利方程

本节讨论粒子在电磁场中的运动，先不考虑自旋。

1. 有电磁场情况下的薛定谔方程

经典电动力学中，一个质量为 m，带电荷为 e 的粒子，在电磁场中运动的哈密顿函数是

$$H = \frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\phi \tag{6.3.1}$$

(6.3.1) 式是在 CGS 单位制中写出的，若用国际单位，只须将式中的 $\frac{e}{c}$ 改成 e，利用(6.3.1) 式及正则方程

$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i} \tag{6.3.2}$$

可以求出洛伦兹力公式

$$m\ddot{\boldsymbol{r}} = e\left(\boldsymbol{E} + \frac{1}{c}\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\right) \tag{6.3.3}$$

式中

$$\begin{cases} \boldsymbol{E} = -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla\phi \\ \boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \end{cases} \tag{6.3.4}$$

$\boldsymbol{A}$，φ 是矢势和标量，$\boldsymbol{E}$，$\boldsymbol{B}$ 是电场强度和磁感应强度。的确，由(6.3.2) 和(6.3.1) 式得

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} = \frac{1}{m}\left(p_x - \frac{e}{c}A_x\right) \tag{6.3.5}$$

或写成 $\boldsymbol{p}=m\boldsymbol{v}+\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$，由于规范不变性，要求动量除 $m\boldsymbol{v}$ 项外，还加上一项 $\frac{e}{c}\boldsymbol{A}$，对(6.3.5)式再求一次微商，并用(6.3.2)式得

$$
\begin{aligned}
m\ddot{x} &= \dot{p}_x-\frac{e}{c}\dot{A}_x=-\frac{\partial H}{\partial x}-\frac{e}{c}\dot{A}_x \\
&= \frac{1}{m}\sum_{i=1}^{3}\left(p_i-\frac{e}{c}A_i\right)\frac{e}{c}\frac{\partial A_i}{\partial x}-e\frac{\partial \phi}{\partial x}-\frac{e}{c}\dot{A}_x \\
&= \frac{e}{c}\sum_{i=1}^{3}\dot{x}_i\frac{\partial A_i}{\partial x}-e\frac{\partial \phi}{\partial x}-\frac{e}{c}\left[\frac{\partial A_x}{\partial t}+\sum_{i=1}^{3}\frac{\partial A_x}{\partial x_i}\dot{x}_i\right] \\
&= -e\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}+\frac{1}{c}\frac{\partial A_x}{\partial t}\right)+\frac{e}{c}\left[\dot{x}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\right. \\
&\quad \left.+\dot{y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)+\dot{z}\left(\frac{\partial A_z}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial z}\right)\right] \\
&= -e\left(\nabla\phi+\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t}\right)_x+\frac{e}{c}[\boldsymbol{v}\times(\nabla\times\boldsymbol{A})]_x
\end{aligned}
\qquad (6.3.6)
$$

(6.3.6)式写成矢量形式就是洛伦兹力公式(6.3.3)。

在量子力学中，我们将经典的哈密顿中的 $\boldsymbol{p}$ 改为算符 $\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla$，(6.3.1)变为

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi \qquad (6.3.7)$$

相应的薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t}=\left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2+e\phi\right]\psi \qquad (6.3.8)$$

注意一般 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 与 $\boldsymbol{A}$ 不对易，因为 $A=A(\boldsymbol{r})$。有

$$\hat{\boldsymbol{p}}\cdot\boldsymbol{A}-\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}=-\mathrm{i}\hbar\nabla\cdot\boldsymbol{A} \qquad (6.3.9)$$

将(6.3.9)式代入(6.3.7)式，

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\nabla+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2mc}\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\frac{e^2A^2}{2mc^2}+e\phi \qquad (6.3.10)$$

若除电磁场外还有其他势场 $U(\boldsymbol{r})$，则哈密顿算符是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\nabla+\frac{\mathrm{i}e\hbar}{2mc}\nabla\cdot\boldsymbol{A}+\frac{e^2A^2}{2mc^2}+e\phi+U(\boldsymbol{r})$$

(6.3.11)

现在对有电磁场情况下的薛定谔方程作些讨论：

(i) 由于规范不变性，在(6.3.4)式中还可以选确定的规范。不失普遍性，若选规范条件为

$$\nabla\cdot\boldsymbol{A}=0 \qquad (6.3.12)$$

则(6.3.8)式简化为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}-\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e^2A^2}{2mc^2}+e\phi\right]\psi \qquad (6.3.13)$$

在规范条件(6.3.12)式下，从(6.3.9)式可见，这时 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 与 $\boldsymbol{A}$ 对易。

(ii) 为求出电磁场存在时的几率流守恒定律，我们先写出(6.3.13)式的复数共轭方程，由于 $\hat{\boldsymbol{p}}^*=-\hat{\boldsymbol{p}}$，得

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t}=\left[\frac{\hat{\boldsymbol{p}}^2}{2m}+\frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\frac{e^2A^2}{2mc}+e\phi\right]\psi^*$$

(6.3.14)

以 ψ^* 左乘(6.3.13)式，ψ 左乘(6.3.14)式，两式相减后得

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t}&=\frac{1}{2m}[\psi*\hat{\boldsymbol{p}}^2\psi-\psi\hat{\boldsymbol{p}}^2\psi^*]-\frac{e}{mc}(\psi^*A\,\boldsymbol{p}\psi+\psi A\,\boldsymbol{p}\psi^*)\\&=\frac{1}{2m}\hat{\boldsymbol{p}}[\psi^*\hat{\boldsymbol{p}}\psi-\psi\hat{\boldsymbol{p}}\psi^*]-\frac{e}{mc}\hat{\boldsymbol{p}}[\psi^*A\psi]\end{aligned}$$

(6.3.15)

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial(\psi^*\psi)}{\partial t}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}\nabla\cdot\left[(\psi^*\,\boldsymbol{p}\psi-\psi\hat{\boldsymbol{p}}\psi^*)-\frac{2e}{c}A\psi^*\psi\right]$$

(6.3.16)

令

$$\rho = \psi^* \psi$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J} &= \frac{1}{2m}\left[(\psi^* \hat{\boldsymbol{p}} \psi - \psi \hat{\boldsymbol{p}} \psi^*) - \frac{2e}{c} A \psi^* \psi\right] \\ &= \frac{1}{2m}\left[\psi^* (\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c} \boldsymbol{A})\psi + \psi\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^* \psi^*\right] \end{aligned} \tag{6.3.17}$$

(6.3.16) 式就是几率流守恒方程 $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J} = 0$,从(6.3.17)式再一次看到，在有电磁场存在的情况下，广义动量是$\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)$。广义速度是

$$\boldsymbol{v} = \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)/m \tag{6.3.18}$$

(6.3.17) 式可改写成

$$\boldsymbol{J} = \frac{1}{2}(\psi^* \boldsymbol{v}\psi + \psi \boldsymbol{v}^* \psi^*) \tag{6.3.19}$$

这个结果在物理上是非常自然的。

(iii) 规范变换和规范不变性

引入规范变换，令

$$\begin{cases} \boldsymbol{A} \to \boldsymbol{A}' = \boldsymbol{A} + \nabla f(\boldsymbol{r},t) \\ \phi \to \phi' = \phi - \frac{1}{c}\frac{\partial f(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} \end{cases} \tag{6.3.20}$$

$f(\boldsymbol{r},t)$ 是个标量函数。在规范变换(6.3.20) 式下，$\boldsymbol{E}$ 和$\boldsymbol{B}$ 不变。现在证明，在规范变换下，波函数的变化是

$$\psi \to \psi' = \mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}\psi \tag{6.3.21}$$

在规范变换和波函数变换(6.3.21) 式下，薛定谔方程形式不变：

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi'}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}\left(\hat{\boldsymbol{p}} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}'\right)^2 + e\phi'\right]\psi' \tag{6.3.22}$$

的确，由

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t}-e\phi'\psi'=\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}+\mathrm{i}\hbar\cdot\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}\frac{\partial f}{\partial t}\psi$$

$$-e\phi\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}\psi+\frac{e\psi}{c}\frac{\partial f}{\partial t}\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}$$

$$=\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}-e\phi\psi\right)\tag{6.3.23}$$

以及

$$\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}'\right)\psi'=\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}-\frac{e}{c}\nabla f\right)\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}\psi$$

$$=\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}\left[\hat{\boldsymbol{p}}\psi+\frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}(\hat{\boldsymbol{p}}f)\psi-\frac{e}{c}\nabla f\psi-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\psi\right]$$

$$=\mathrm{e}^{\mathrm{i}ef/\hbar c}\left[\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right]\psi\tag{6.3.24}$$

$$\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}'\right)^2\psi'=\mathrm{e}^{\mathrm{i}e/\hbar c}\left(\hat{\boldsymbol{p}}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2\psi\tag{6.3.25}$$

可以直接证实(6.3.22)式成立。薛定谔方程在波函数变化满足(6.3.21)式意义下具有规范不变性。

2. 泡 利 方 程

现在将上述讨论推广到含自旋的情况。设粒子自旋为$\boldsymbol{S}$，电荷为 $-e$，自旋磁矩是$\boldsymbol{M}=-\frac{e}{mc}\boldsymbol{S}$。若自旋量子数 $s=1/2$，有

$$\boldsymbol{M}=-\frac{e}{mc}\boldsymbol{S}=-\frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\tag{6.3.26}$$ *

在外磁场中的势能是。

$$U'=-\boldsymbol{M}\cdot\boldsymbol{B}=\frac{e\hbar}{2mc}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})\tag{6.3.27}$$

粒子的哈密顿算符 $\hat{H}$ 满足

---

* 如采用国际单位(SI)，可按(6.1.4)式方法处理，去掉分母中的 c 即可。

$$\hat{H}\psi = \left[\frac{1}{2m}\left(\hat{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - e\phi + U + \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\right]\psi \tag{6.3.28}$$

在(6.3.28)式中，$\boldsymbol{\sigma}$ 是 2×2 矩阵。因此波函数是 $\psi = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$，(6.3.28)式称为泡利方程，它实际上由两个方程组成。

为求出带自旋后的几率流守恒定律，注意到

$$w = \psi^+ \psi \tag{6.3.29}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}H_0\psi - \frac{\mathrm{i}e}{2mc}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})\psi \tag{6.3.30}$$

$$\frac{\partial \psi^+}{\partial t} = -\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}(H_0\psi)^+ + \frac{\mathrm{i}e}{2mc}\psi^+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})^+ \tag{6.3.31}$$

其中

$$H_0 = \frac{1}{2m}\left(\hat{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - e\phi + U \tag{6.3.32}$$

因此有

$$\begin{aligned}\frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar}[\psi^+ H_0\psi - (H_0\psi)^+\psi] \\ &\quad + \frac{\mathrm{i}e}{2mc}[\psi^+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})^+\psi - \psi^+(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})\psi]\end{aligned} \tag{6.3.33}$$

由于$\boldsymbol{\sigma}$是厄米矩阵，$\boldsymbol{\sigma}^+ = \boldsymbol{\sigma}$，$\boldsymbol{B}$是实数，$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B})^+ = \boldsymbol{\sigma}^+\boldsymbol{B} = \boldsymbol{\sigma}\boldsymbol{B}$因而(6.3.33)式右端最后一个方括号中的两项消去。余下的项和不考虑自旋时的情况相同。重复(6.3.16)式的推导，得出几率流密度矢量是

$$\boldsymbol{J} = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}[(\nabla\psi^+)\psi - \psi^+\nabla\psi] + \frac{e}{mc}\boldsymbol{A}\psi^+\psi \tag{6.3.34}$$

应该指出，(6.3.34)式虽然与(6.3.17)式相似，但(6.3.34)式中

的 $\psi = \begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix}$ 是个二行一列的矩阵。另外，由于(6.3.34)式不显含自旋，因此它也适用于自旋为其他数值的粒子，但 ψ 是相应于具有该自旋的粒子的波函数。

§6.4　朗道能级

讨论一个粒子在均匀恒定磁场中运动。磁场的矢势为

$$A_x = -By,\quad A_y = A_z = 0 \tag{6.4.1}$$

磁场方向沿 z 轴。体系的哈密顿量是

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p}_x + \frac{eBy}{c}\right)^2 + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \frac{e}{mc}\boldsymbol{S}\cdot\boldsymbol{B} \tag{6.4.2}$$

由于磁场沿 z 方向，$\hat{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{B} = \hat{S}_z B$。由(6.4.2)式可见，算符 $\hat{S}_z$ 与 $\hat{H}$ 对易，因为 $\hat{H}$ 中除 $\hat{S}_z$ 外无其他算符。因此，$\hat{S}_z$ 是守恒量。(6.4.2)式中的算符 $\hat{S}_z$ 可用它的本征值 S_z 代替。波函数中自旋部分就是 $\hat{S}_z$ 的本征函数。空间部分的薛定谔方程是

$$\frac{1}{2m}\left[\left(\hat{p}_x + \frac{eBy}{c}\right)^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2\right]\psi + \frac{e}{mc}S_z B\psi = E\psi \tag{6.4.3}$$

又因 $[\hat{p}_x, \hat{H}] = [\hat{p}_z, \hat{H}] = 0$，$\hat{p}_x$，$\hat{p}_z$ 守恒，波函数可取为

$$\psi = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_x x + p_z z)}\chi(y) \tag{6.4.4}$$

p_x，p_z 可在 $(-\infty, +\infty)$ 中取任何值。另外，由于 $A_z = 0$，z 方向的广义动量就等于普通动量分量 mv_z，粒子的速度在 z 方向上可取任何值，场在 z 方向上的运动是并不量子化的。

将(6.4.4)式代入(6.4.3)式，得

$$\chi'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left[\left(E + \frac{eB}{mc}S_z - \frac{p_z^2}{2m}\right) + \frac{1}{2}m\omega_H^2(y - y_0)^2\right]\chi = 0$$

(6.4.5)

式中

$$y_0 = -cp_x/eB,\quad \omega_H = \frac{eB}{mc} \qquad (6.4.6)$$

(6.4.5) 式是原点在 y_0 处，振动频率为 ω_H 的谐振子方程。相应的能级是 $\left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_H$。因而有

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_H + \frac{p_z^2}{2m} - \frac{eB}{mc}S_z \qquad (6.4.7)$$

(6.4.7) 式右端第一项是分立谱，它相应于与外磁场垂直方向上的运动，称为朗道能级。相应的波函数是

$$\chi_n(y) = \frac{1}{\pi^{1/4}\alpha_H^{1/2}\sqrt{2^n \cdot n!}}\exp\left[-\frac{(y - y_0)^2}{2\alpha_H^2}\right]H_n\left(\frac{y - y_0}{\alpha_H}\right)$$

(6.4.8)

式中 $\alpha_H = \sqrt{\hbar/m\omega_H}$，$H_n$ 是厄米多项式。若将(6.4.7) 式中谐振子的能量即朗道能级写成 $-M_zB$，M_z 为相应的磁矩，则

$$M_z = -\frac{e\hbar}{2mc}(2n + 1),\quad (n = 0,1,2,\cdots) \qquad (6.4.9)$$

这个磁矩是由磁场感应产生的。(6.4.9) 式右端是个负号(式中 e 是电荷的绝对值)，因此带电的自由粒子在磁场作用下将具有反磁性，这是一种量子效应。而且，在(6.4.7) 式中，p_z 可以连续取值，因而，对于固定的 n，能级是无穷度简并的。

利用(6.4.4)，(6.4.8) 式，还可以算出几率流密度是

$$J_x \propto \frac{i\hbar}{2m}|\chi_n(y)|^2\left(e^{ik_xx}\frac{\partial}{\partial x}e^{-ik_xx} - e^{-ik_xx}\frac{\partial}{\partial x}e^{ik_xx}\right) + \frac{eB}{mc}y|\chi_n(y)|^2$$

$$= \frac{1}{m}\left(\hbar k + \frac{eB}{c}y\right) |\chi_n(y)|^2$$

由于 $\chi_n(y)$ 是实数，所以

$$J_y = 0$$

这说明，几率流密度是沿 x 方向的稳恒流。在中心点 $y = y_0$ 处，$J_x(y_0) = 0$。

例 1 若除垂直于平面的均匀磁场外，还在平面上加上均匀电场 E，求被约束在平面内带电粒子的运动？设自旋的自由度可以略去。

解:取磁场沿 z 轴方向，电场沿 y 轴方向

$$\boldsymbol{B} = (0,0,B), \vec{\mathscr{E}} = (0,\varepsilon,0) \qquad (6.4.10)$$

相应的矢势取为

$$A_x = - B_y, A_y = A_z = 0 \qquad (6.4.11)$$

在 x-y 平面上的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left[\left(\hat{p}_x + \frac{eB}{c}y\right)^2 + p_y^2\right] - e\mathscr{E}y \qquad (6.4.12)$$

取相应于 x-y 平面的定态波函数为

$$\psi(x、y) = \psi(y)e^{ikx} \qquad (6.4.13)$$

薛定谔方程是

$$\left\{\frac{1}{2m}\left[\left(\hat{p}_x + \frac{eB}{c}y\right)^2 + p_y{}^2\right] - e\varepsilon y\right\}\psi(x,y) = E\psi(x,y)$$

$$(6.4.14)$$

从(6.4.14)式中分离出 $\psi(y)$ 满足的方程，并作配方处理后，得出

$$\left[\frac{1}{2m}\hat{p}_y^2 + \frac{1}{2}m\omega_H^2(y - y_0)^2\right]\psi(y) = E'\psi(y) \quad (6.4.15)$$

其中 $\omega_H = \dfrac{eB}{mc}$，且

$$y_0 = -\frac{c\hbar k}{eB} + \frac{mc^2\mathscr{E}}{eB^2} \tag{6.4.16}$$

$$E' = E + \frac{c\mathscr{E}}{B}\left(\hbar k - \frac{mc\mathscr{E}}{2B}\right) \tag{6.4.17}$$

(6.4.15) 式是中心在 y_0 的谐振子所满足的方程，因此

$$E' = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H \tag{6.4.18}$$

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H - \frac{e\mathscr{E}}{B}\hbar k + \frac{mc^2\mathscr{E}^2}{2B^2} \tag{6.4.19}$$

$$\psi(y) = e^{-\frac{e\mathscr{E}}{2\hbar}(y-y_0)^2} H_n\left[\frac{e\mathscr{E}}{\hbar c}(y - y_0)\right]e^{ikx} \tag{6.4.20}$$

几率流密度仍然沿 x 方向，并形成连续的稳定电流。而且，不论电磁场强弱如何、粒子的质量大小如何，电流方向一律与电场方向相互垂直。这是粒子在均匀电磁场中运动的非常重要的特色。

§6.5 两个角动量的耦合

在同一个原子内，电子既有自旋角动量，也有轨道角动量，因此很自然地，总要讨论两个角动量之间的耦合。对于由多个粒子组成的体系，只要粒子具有角动量，总存在角动量之间耦合的问题。而且，有许多问题，在耦合后得出的总角动量表象中讨论会更方便。

1. 角动量升降算符

在讨论两个角动量耦合之前，先介绍一些角动量算符的基本性质。这些性质对角动量运算会带来许多方便。

设 $\hat{L}$ 为角动量算符，满足对易子

$$\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}} = \mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{L}} \tag{6.5.1}$$

对$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的共同本征函数ψ_{lm}，$\hat{L}^2$的本征值是$l(l+1)\hbar^2$，$\hat{L}_z$的本征值是$m\hbar$。l和m是角动量量子数和相应于角动量z分量的量子数。显然，在$(\hat{L}^2,\hat{L}_z)$的共同表象中，$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的矩阵元分别是

$$(\hat{L}^2)_{l'm',lm} = l(l+1)\hbar^2\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{6.5.2}$$

$$(\hat{L}_z)_{l'm',lm} = m\hbar\,\delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{6.5.3}$$

引入算符$\hat{L}_+$和$\hat{L}_-$，令

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + \mathrm{i}\,\hat{L}_y \tag{6.5.4}$$

$$\hat{L}_- = \hat{L}_x - \mathrm{i}\,\hat{L}_y \tag{6.5.5}$$

则有

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\hat{L}_+ &= \hat{L}_z(\hat{L}_x + \mathrm{i}\,\hat{L}_y)\\ &= \hat{L}_x\hat{L}_z + \mathrm{i}\hbar\hat{L}_y + \mathrm{i}(\hat{L}_y\hat{L}_z - \mathrm{i}\hbar\hat{L}_x)\\ &= (\hat{L}_x + \mathrm{i}\,\hat{L}_y)\hat{L}_z + \hbar(\hat{L}_x + \mathrm{i}\,\hat{L}_y)\\ &= \hat{L}_+\hat{L}_z + \hbar\hat{L}_+\end{aligned} \tag{6.5.6}$$

即

$$[\hat{L}_z,\hat{L}_+] = \hbar\hat{L}_+ \tag{6.5.7}$$

$$\hat{L}_z\hat{L}_+\psi_{lm} = \hat{L}_+(\hat{L}_z + \hbar)\psi_{lm} = (m+1)\hbar\hat{L}_+\psi_{lm} \tag{6.5.8}$$

(6.5.8)表明，$\hat{L}_+\psi_{lm}$也是$\hat{L}_z$的本征函数，但本征值为$(m+1)\hbar$。因此$\hat{L}_+\psi_{lm}$与ψ_{lm+1}最多只能相差一个常数，即有

$$\hat{L}_+ \psi_{lm} = C_{lm}\psi_{lm+1} \tag{6.5.9}$$

同理,可以证明

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\hat{L}_- \tag{6.5.10}$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_- \psi_{lm} = (m-1)\hbar\hat{L}_- \psi_{lm} \tag{6.5.11}$$

$$\hat{L}_- \psi_{lm} = C'_{lm}\psi_{lm-1} \tag{6.5.12}$$

C_{lm} 和 C'_{lm} 是待定的常数。为了求出 C_{lm} 和 C'_{lm},注意到矩阵元

$$(L_+)_{l'm',lm} = \int \psi^*_{l'm'} L_+ \psi_{lm} \mathrm{d}\,\boldsymbol{r} = C_{lm}\delta_{l',l}\delta_{m',m+1} \tag{6.5.13}$$

$$(L_-)_{l'm',lm} = \int \psi^*_{l'm'} L_- \psi_{lm} \mathrm{d}\,\boldsymbol{r} = C'_{l'm}\delta_{l',l}\delta_{m',m-1} \tag{6.5.14}$$

又因

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = (\hat{L}_x + \mathrm{i}\,\hat{L}_y)(\hat{L}_x - \mathrm{i}\,\hat{L}_y) + \hat{L}_z^2 - \hbar\hat{L}_z \tag{6.5.15}$$

$$(L^2)_{m,m} = (L_+ L_-)_{m,m} + (L_z^2)_{m,m} - \hbar(L_z)_{m,m} \tag{6.5.16}$$

即

$$\begin{aligned} l(l+1)\hbar^2 &= \sum_{m'}(L_+)_{m,m'}(L_-)_{m',m} + m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \\ &= (L_+)_{m,m-1}(L_-)_{m-1,m} + m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \end{aligned} \tag{6.5.17}$$

另外,由于$\hat{L}_x$ 和$\hat{L}_y$ 厄米,有

$$\begin{aligned} (L_-)_{m-1,m} &= (L_x - \mathrm{i}L_y)_{m-1,m} \\ &= (L_x)_{m-1,m} - \mathrm{i}(L_y)_{m-1,m} \\ &= (L_x)^*_{m,m-1} - \mathrm{i}(L_y)^*_{m,m-1} \\ &= (L_x + \mathrm{i}L_y)^*_{m,m-1} = (L_+)^*_{m,m-1} \end{aligned} \tag{6.5.18}$$

将(6.5.18)式代入(6.5.17)式，得

$$l(l+1)\hbar^2 = |(L_+)_{m,m-1}|^2 + \hbar^2(m^2 - m)$$

或者写成

$$\begin{aligned}|(L_+)_{m,m-1}|^2 &= l(l+1)\hbar^2 - m(m-1)\hbar^2 \\ &= (l+m)(l-m+1)\hbar^2 \end{aligned} \tag{6.5.19}$$

即

$$\begin{aligned}(L_+)_{m,m-1} &= \hbar\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \\ &= (L_-)_{m-1,m}\end{aligned} \tag{6.5.20}$$

由(6.5.9)，(6.5.12)及(6.5.20)式，我们最后得出

$$\begin{aligned}C_{lm} &= (L_+)_{m+1,m} \\ &= \sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,\hbar\end{aligned} \tag{6.5.21}$$

$$\begin{aligned}C'_{lm} &= (L_-)_{m-1,m} \\ &= \sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,\hbar\end{aligned} \tag{6.5.22}$$

利用这些结果，可以求出在$\hat{L}^2$和$\hat{L}_z$的共同表象中，$\hat{L}_x$和$\hat{L}_y$的矩阵元是

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-), \quad \hat{L}_y = \frac{1}{2\mathrm{i}}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)$$

$$\begin{aligned}(L_x)_{m,m-1} &= \frac{1}{2}[(L_+)_{m,m-1} + (L_-)_{m,m-1}] \\ &= \frac{1}{2}(L_+)_{m,m-1} \\ &= \frac{\hbar}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \\ &= (L_x)_{m-1,m}\end{aligned} \tag{6.5.23}$$

$$(L_y)_{m,m-1} = \frac{1}{2\mathrm{i}}[(L_+)_{m,m-1} - (L_-)_{m,m-1}]$$

$$=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)} \tag{6.5.24}$$

应该指出，上述各式并非只对轨道角动量才成立。对于轨道角动量，ψ_{lm} 就是球谐函数 Y_{lm}，对于其他角动量，ψ_{lm} 虽然不是球谐函数，但只要满足角动量定义(6.5.1)式，并把 l 和 m 理解为相应的角动量平方和角动量 z 分量量子数，(6.5.21—24)式恒成立。例如对电子自旋角动量，$S=1/2$，$m=1/2$，由(6.5.23)及(6.5.24)式得

$$(S_x)_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}=\frac{\hbar}{2}\sqrt{\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1\right)}$$
$$=\hbar/2=(S_x)_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} \tag{6.5.25}$$

$$(S_y)_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2}\sqrt{\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+1\right)}$$
$$=-\frac{\hbar}{2}\mathrm{i}=(S_y)^*_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} \tag{6.5.26}$$

因此有 $S_x=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$，$S_y=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -\mathrm{i}\\ \mathrm{i} & 0\end{pmatrix}$，这正是自旋矩阵的泡利表示。

2. 无耦合表象和耦合表象

讨论两个角动量 $\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 的耦合。$\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 既可以是自旋角动量，也可以是轨道角动量或其他角动量。按定义，$\hat{\boldsymbol{J}}_1$ 和 $\hat{\boldsymbol{J}}_2$ 满足

$$\hat{\boldsymbol{J}}_1\times\hat{\boldsymbol{J}}_1=\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{J}}_1 \tag{6.5.27}$$

$$\hat{\boldsymbol{J}}_2\times\hat{\boldsymbol{J}}_2=\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{6.5.28}$$

以及对易关系

$$[\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1i}]=0\qquad(i=x,y,z) \tag{6.5.29}$$

$$[\hat{J}_2^2,\hat{J}_{2i}]=0\qquad(i=x,y,z) \tag{6.5.30}$$

假定$\hat{\boldsymbol{J}}_1$和$\hat{\boldsymbol{J}}_2$是两个独立的角动量，因此，$\hat{\boldsymbol{J}}_1$和$\hat{\boldsymbol{J}}_2$对易

$$[\hat{\boldsymbol{J}}_1,\hat{\boldsymbol{J}}_2]=0 \tag{6.5.31}$$

$\hat{J}_1^2,\hat{J}_2^2,\hat{J}_{1z},\hat{J}_{2z}$是四个两两相互对易的算符，可以用它们的共同的本征函数系构成一个表象，称为无耦合表象。这个无耦合表象的基矢必定是$(\hat{J}_1^2,\hat{J}_{1z})$的共同本征矢与$(\hat{J}_2^2,\hat{J}_{2z})$的共同本征矢的乘积。即若

$$\hat{J}_1^2|j_1,m_1\rangle=j_1(j_1+1)\hbar^2|j_1,m_1\rangle,\ J_{1z}|j_1,m_1\rangle=m_1\hbar\,|j_1,m_1\rangle \tag{6.5.32}$$

$$\hat{J}_2^2|j_2,m_2\rangle=j_2(j_2+1)\hbar^2|j_2,m_2\rangle,\ J_{2z}|j_2,m_2\rangle=m_2\hbar\,|j_2,m_2\rangle \tag{6.5.33}$$

则无耦合表象中的基矢$|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$是

$$|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle=|j_1,m_1\rangle|j_2,m_2\rangle \tag{6.5.34}$$

现在转而讨论耦合表象。角动量$\hat{\boldsymbol{J}}_1$和$\hat{\boldsymbol{J}}_2$之和是

$$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{J}}_1+\hat{\boldsymbol{J}}_2 \tag{6.5.35}$$

容易证明，$\hat{\boldsymbol{J}}$也是角动量，也满足

$$\hat{\boldsymbol{J}}\times\hat{\boldsymbol{J}}=\mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{J}} \tag{6.5.36}$$ *

而且$\hat{J}^2$和$\hat{J}_z$与J_1^2,J_2^2等满足下述对易关系式：

$$\begin{aligned}[\hat{J}^2,\hat{J}_1^2]&=[(\hat{\boldsymbol{J}}_1+\hat{\boldsymbol{J}}_2)^2,\hat{J}_1^2]\\&=[\hat{J}_1^2+\hat{J}_2^2+2\hat{\boldsymbol{J}}_1\hat{\boldsymbol{J}}_2,\hat{J}_1^2]=0\end{aligned} \tag{6.5.37}$$

* 作为练习，请读者自己证明(6.5.36)式。

因为 J_1^2 与向量 J_1 的任何分量对易。同理，

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = 0 \tag{6.5.38}$$

另外，显然还存在

$$[\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] = 0, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] = 0 \tag{6.5.39}$$

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \tag{6.5.40}$$

这些对易关系表明，$\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ 这四个算符两两对易，它们具有共同的正交、归一、完备、封闭的本征函数系。记相应于量子数 j_1，j_2, j, m 的本征函数为 $|j_1, j_2, j, m\rangle$，有

$$\hat{J}^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j_1, j_2, j, m\rangle \tag{6.5.41}$$

$$\hat{J}_z |j_1, j_2, j, m\rangle = m\hbar |j_1, j_2, j, m\rangle \tag{6.5.42}$$

显然，总角动量量子数 j，它的 z 分量量子数 m 与 j_1, j_2, m_1, m_2 有关，为了找出它们之间的关系，首先必须将耦合表象和无耦合表象这两个表象联系起来。为此，将耦合表象的基矢 $|j_1, j_2, j, m\rangle$ 按无耦合表象的基矢 $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ 展开，得

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \tag{6.5.43}$$

(6.5.43) 式中的系数 $\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle$ 称为矢量耦合系数或克莱布希 - 高登(Clebsch-Gordon) 系数。(6.5.43) 式中的求和只对 m_1 和 m_2 进行。

以算符 $\hat{J}_z$ 分别作用于(6.5.43) 式的两端，得

$$J_z |j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle \times \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \tag{6.5.44}$$

于是有

$$m = m_1 + m_2 \tag{6.5.45}$$

(6.5.43) 式可写成

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1} |j_1, m_1, j_2, m - m_1\rangle \times \langle j_1, m_1, j_2, m - m_1 | j_1, j_2, j, m\rangle \tag{6.5.46}$$

公式(6.5.43) 或者(6.5.46) 式其实就是将耦合表象和无耦合表象联系起来的表象变换公式。表象变换是个幺正变换。克莱布希-高登系数其实就是幺正变换所对应的幺正矩阵的矩阵元。我们已经找出 m 和 m_1, m_2 之间的关系(6.5.45) 式，进一步，我们来求量子数 j 和 j_1, j_2 之间的关系。

由于 j, j_1, j_2 的最大值依次分别为 m, m_1 和 m_2，而且 $m = m_1 + m_2$，因此 j 的最大值 $j_{\max}$ 必然是

$$j_{\max} = j_1 + j_2 \tag{6.5.47}$$

为求出当 j_1, j_2 给定时 j 的最小值 $j_{\min}$，可以这样考虑。当 j_1 给定时，m_1 可取 $-j_1, -j_1 + 1, \cdots, j_1 - 1, j_1$ 共 $(2j_1 + 1)$ 个值。同样，当 j_2 给定时，m_2 可取 $-j_2, -j_2 + 1, \cdots, j_2 - 1, j_2$ 共 $(2j_2 + 1)$ 个值。因此，当 j_1 和 j_2 同时给定时，无耦合表象中基矢 $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = |j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$ 的数目是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 个，这些基矢构成一个 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 维的子空间。作表象变换，从无耦合表象变换到耦合表象后，子空间的维数不变。公式(6.5.43) 无非是将无耦合表象中的基矢用克莱布希-高登系数重新组合后变成耦合表象中的基矢，耦合表象中基矢的数目与无耦合表象中基矢的数目相同，只有这样，才能保证变换是幺正的，各个基矢是线性无关的，而且彼此正交。另外，再注意到对于确定的 j, m 的取值是 $(-j, -j + 1, \cdots, j - 1, j)$ 共 $(2j + 1)$ 个值，于是有

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \tag{6.5.48}$$

(6.5.48) 式左端是个等差级数，可以用等差级数的求和公式求出，结果是

$$\sum_{j=j_{\min}}^{j_{\max}}(2j+1)=j_{\max}^2+2j_{\max}-j_{\min}^2+1 \qquad (6.5.49)$$

将(6.5.49)，(6.5.47) 式代入(6.5.48) 式，得

$$j_{\min}=|j_1-j_2| \qquad (6.5.50)$$

由此得出，当 j_1, j_2 给定时，j 可能取的值是

$$j=j_1+j_2, j_1+j_2-1, \cdots, |j_1-j_2| \qquad (6.5.51)$$

在耦合表象中，总角动量平方和总角动量 z 分量的本征值就全部给定了，它们分别为 $j(j+1)\hbar^2$，及 $m\hbar$，而 j 和 m 分别由(6.5.51) 及(6.5.45) 式给出。

§6.6 克莱布希-高登系数

要从无耦合表象的基矢组合成耦合表象的基矢，就要求出克莱布希-高登系数。对 j_1, j_2 取值较小的情况，有专门的表可供查阅。这里只准备列出一些克莱布希-高登系数的一般性质和计算公式，以供参考和查用。

① 当 $m \neq m_1+m_2$ 时，

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle = 0 \qquad (6.6.1)$$

② 当 j 和 m 均取最大值时，展开式(6.5.43) 右端只剩下 $m_1 = j_1, m_2 = j_2$ 一项，得

$$\begin{aligned}|j_1, j_2, j_1+j_2, j_1+j_2\rangle &= |j_1, j_1, j_2, j_2\rangle \\ &\times \langle j_1, j_1, j_2, j_2 | j_1, j_2, j_1+j_2, j_1+j_2\rangle \end{aligned} \qquad (6.6.2)$$

由于 $|j_1, j_1, j_2, j_2\rangle$，$|j_1, j_2, j_1+j_2, j_1+j_2\rangle$ 都是归一化的本征函数，(6.6.2) 式两端取模数的平方后得

$$|\langle j_1,j_1,j_2,j_2|j_1,j_2,j_1+j_2,j_1+j_2\rangle|^2=1 \tag{6.6.3}$$

若取克莱布希-高登系数为实数,(6.6.3)式给出

$$\langle j_1,j_1,j_2,j_2|j_1,j_2,j_1+j_2,j_1+j_2\rangle=1 \tag{6.6.4}$$

③ 克莱布希-高登系数的正交归一性。

显然,耦合表象中的基矢 $|j_1,j_2,j,m\rangle$ 和无耦合表象中的基矢 $|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$ 都是算符$\hat{J}_1{}^2,\hat{J}_2{}^2$ 和$\hat{J}_z$ 的共同本征矢量。所不同的仅在于,由于$\hat{J}^2$ 与$\hat{J}_{1z}$ 不对易,耦合表象的基矢 $|j_1,j_2,j,m\rangle$ 只是$\hat{J}^2$ 的本征矢而不是$\hat{J}_{1z}$ 的本征矢;同样,无耦合表象的基矢也只是 J_{1z} 的本征矢而不是$\hat{J}^2$ 的本征矢。因此,(6.5.46)式其实就是当 j_1,j_2,m 确定后,$\hat{J}^2$ 表象与$\hat{J}_{1z}$ 表象之间的表象变换关系式。它的系数,即克莱布希-高登系数就是这个幺正变换所对应的矩阵元。于是,由变换的幺正性可得

$$\sum_{m_1}\langle j_1,j_2,j',m|j_1,m_1,j_2,m-m_1\rangle \times\langle j_1,m_1,j_2,m-m_1|j_1,j_2,j,m\rangle=\delta_{jj'} \tag{6.6.5}$$

以及

$$\sum_{j}\langle j_1,m_1',j_2,m-m_1'|j_1,j_2,j,m\rangle \times\langle j_1,j_2,j,m|j_1,m_1,j_2,m-m_1\rangle=\delta_{m_1m_1'} \tag{6.6.6}$$

(6.6.5)及(6.6.6)式表示克莱布希-高登系数的正交归一性。利用这个正交归一性,容易求出(6.5.46)式的逆变换:

$$|j_1,m_1,j_2,m-m_1\rangle=\sum_{j}|j_1,j_2,j,m\rangle \times\langle j_1,j_2,j,m|j_1,m_1,j_2,m-m_1\rangle \tag{6.6.7}$$

(6.6.7)式表示将耦合表象的基矢经重新组合,作幺正变换后得出无耦合表象的基矢。从(6.6.7)及(6.5.46)式中可见有

$$\sum_{m} |j_1, m_1, j_2, m - m_1\rangle\langle j_1, m_1, j_2, m - m_1| = 1 \quad (6.6.8)$$

$$\sum_{j} |j_1, j_2, j, m\rangle\langle j_1, j_2, j, m| = 1 \quad (6.6.9)$$

(6.6.8) 式表示无耦合表象基矢的封闭性,(6.6.9) 式表示耦合表象基矢的封闭性。

④ 克莱布希 - 高登系数的一般表示式。

可以证明,克莱布希 - 高登系数满足

$$\begin{aligned}
&\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle = \\
&\delta_{m, m_1+m_2}\Big[(2j+1)\frac{(j_1+j_2-j)!(j+j_1-j_2)!(j+j_2-j_1)!}{(j_1+j_2+j+1)!} \\
&\times (j_1+m_1)!\,(j_1-m_1)!\,(j_2+m_2)!\,(j_2-m_2)!\,(j+m)! \\
&\times (j-m)!\Big]^{1/2} \times \sum_{\nu}\frac{(-1)^{\nu}}{\nu!}[(j_1+j_2-j-\nu)!(j_1-m_1-\nu)! \\
&\times (j_2+m_2-\nu)! \times (j-j_2+m_1+\nu)!(j-j_1-m_2+\nu)!]
\end{aligned} \quad (6.6.10)$$

式中求和指标 ν 的取值限于使求和号内所有阶乘符号里面的数为非负数。

⑤ 利用(6.6.10) 式可以证明,克莱布希 - 高登系数具有下述对称性质:

(i) 将 m_1 换作 $-m_1$,m_2 换作 $-m_2$,m 换作 $-m$,有

$$\begin{aligned}
\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle &= (-1)^{j_1+j_2-j} \\
&\langle j_1, -m_1, j_2, -m_2 | j_1, j_2, j_1 - m\rangle
\end{aligned} \quad (6.6.11)$$

(ii) 将 j_1 与 j_2 互换,m_1 与 m_2 互换,有

$$\begin{aligned}
\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle &= (-1)^{j_1+j_2-j} \\
&\langle j_2, m_2, j_1, m_1 | j_2, j_1, j, m\rangle
\end{aligned} \quad (6.6.12)$$

(iii) 将 j_2 与 j 互换,m_2 与 $-m$ 互换,有

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle = (-1)^{j_1 - m_1} \left(\frac{2j+1}{2j_2+1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle j_1, m_1, j, -m | j_1, j, j_2, -m_2 \rangle \qquad (6.6.13)$$

克莱布希 - 高登系数还有许多其他性质，读者可参阅这方面的专著。*

作为例子，我们考察 j_1 和 j_2 中有一个等于 1/2 的情况。令 $j_2 = 1/2$，则 $m_2 = \pm 1/2$，设 $j_1 \neq 0$，则 $j = j_1 \pm 1/2$（若 $j_1 = 0$ 时，j 只能等于 1/2），因此 $m_1 = m \pm 1/2$。在 j_1 和 j_2 都已给定的情况下，对于给定的 m，共有四个克莱布希 - 高登系数，分别对应于 j 和 m_1 的四个不同的组合。即 $j = j_1 + 1/2, m_1 = m - 1/2, j = j_1 + 1/2, m_1 = m + 1/2$ 以及 $j = j_1 - 1/2, m_1 = m - 1/2, j = j_1 - 1/2, m_1 = m + 1/2$。利用(6.6.10)式，可以算出这四个克莱布希 - 高登系数。例如

$$\langle j_1, m - 1/2, 1/2, 1/2 | j_1, 1/2, j_1 + 1/2, m \rangle =$$

$$\left[(2j_1 + 2) \frac{(2j_1)!}{(2j_1+2)!} (j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_1 + m_1 + 1)! (j_1 - m_1)! \right]^{1/2} / \left[(j_1 - m_1)!(j_1 + m_1)! \right]$$

$$= \left[\frac{j_1 + m_1 + 1}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} \qquad (6.6.14)$$

同样的计算可给出其他三个克莱布希 - 高登系数，所得结果如表 6.6.1 所示。

表 6.6.1 $\langle j_1, m-m_2, \frac{1}{2}, m_2 | j_1, \frac{1}{2}, j, m\rangle$

j	$m_2 = 1/2$	$m_2 = -1/2$
$j_1 + 1/2$	$\left[\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2}$
$j_1 - 1/2$	$-\left[\frac{j_1-m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1+m+1/2}{2j_1+1}\right]^{1/2}$

利用表 6.6.1 及公式(6.5.46)式,可以求出耦合表象的基矢和无耦合表象基矢之间的关系是

$$\left|j_1,\frac{1}{2},j_1+\frac{1}{2},m\right\rangle = \left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}\left|j_1,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle + \left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}\left|j_1,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle \quad (6.6.15)$$

$$\left|j_1,\frac{1}{2},j_1-\frac{1}{2},m\right\rangle = -\left[\frac{j_1-m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}\left|j_1,m-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right\rangle + \left[\frac{j_1+m+\frac{1}{2}}{2j_1+1}\right]^{\frac{1}{2}}\left|j_1,m+\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right\rangle \quad (6.6.16)$$

例 1 假定两个角动量中一个是电子自旋$\hat{\boldsymbol{S}}$,一个是轨道角动量$\hat{\boldsymbol{L}}$,由于$s=1/2$,直接用$\hat{\boldsymbol{L}}$和$\hat{\boldsymbol{S}}$的性质证实相应于表 6.6.1 式的克莱布希-高登系数及(6.6.15),(6.6.16)式。

解 讨论$\hat{\boldsymbol{L}}$和$\hat{\boldsymbol{S}}$的耦合,定义总角动量$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{L}+\boldsymbol{S}$,由于$[\hat{\boldsymbol{L}},\hat{\boldsymbol{S}}]=0$,$[\hat{J}^2,\hat{J}_z]=0$,$[\hat{L}^2,\hat{J}_z]=0$,$[\hat{L}^2,\hat{J}^2]=0$,$[\hat{S}^2,\hat{J}_z]=0$等对易关系,以及$[\hat{L}^2,\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}]=0$,可见即使哈密顿函数中存在$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$耦合项,总角动量仍然是守恒量。在$[\hat{L}^2,\hat{S}_z,\hat{J}^2,\hat{J}_z]$的共同表象中,

其本征函数可记为

$$\phi(\theta,\varphi,S_z)=\begin{pmatrix}\phi_1(\theta,\varphi,\hbar/2)\\ \phi_2(\theta,\varphi,-\hbar/2)\end{pmatrix} \tag{6.6.17}$$

因为 ϕ 是 $\hat{L}^2$ 的本征态，有

$$\hat{L}^2\phi=\hat{L}^2\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=\text{const}\cdot\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix},\text{即}\begin{matrix}\hat{L}^2\phi_1=\text{const}\cdot\phi_1\\ \hat{L}^2\phi_2=\text{const}\cdot\phi_2\end{matrix} \tag{6.6.18}$$

(6.6.18)式表明，ϕ_1 和 ϕ_2 都是 $\hat{L}^2$ 的本征态，且本征值相同，因此它们必具有相同的量子数 l。另外，因为 ϕ 是 $\hat{J}_z$ 的本征态，有

$$\hat{J}_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=J'_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} \tag{6.6.19}$$

J'_z 是 $\hat{J}_z$ 算符的本征值。又因 $\hat{J}_z=\hat{L}_z+\hat{S}_z$，得

$$\hat{L}_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}+\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix}=J'_z\begin{pmatrix}\phi_1\\ \phi_2\end{pmatrix} \tag{6.6.20}$$

或写成

$$\hat{L}_z\phi_1=\left(J'_z-\frac{\hbar}{2}\right)\phi_1 \tag{6.6.21}$$

$$\hat{L}_z\phi_2=\left(J'_z+\frac{\hbar}{2}\right)\phi_2 \tag{6.6.22}$$

这说明，ϕ_1，ϕ_2 虽然都是 $\hat{L}_z$ 的本征态，但它们对应的本征值相差 $\hbar$，记 $\hat{J}_z$ 的本征值 $J'_z=m_j\hbar$，则由 $m_j=\left(m+\frac{1}{2}\right)\hbar$ 可得，ϕ_1 对应的 $\hat{L}_z$ 的本征值为 $m\hbar$，ϕ_2 对应的 $\hat{L}_z$ 的本征值为 $(m+1)\hbar$、于是得出 ϕ_1 必与 Y_{lm} 成正比，ϕ_2 必与 $Y_{l,m+1}$ 成正比。(6.6.17) 式可写成

$$\phi(\theta,\varphi,s_z)=\begin{pmatrix}a\,Y_{lm}\\ b\,Y_{l,m+1}\end{pmatrix} \tag{6.6.23}$$

a, b 是待定常数。

此外，又因 ϕ 是 $\hat{J}^2$ 的本征态，而

$$
\begin{aligned}
J^2 &= (L+S)^2 = L^2 + S^2 + 2\,\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \\
&= L^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar(\sigma_x L_x + \sigma_y L_y + \sigma_z L_z) \\
&= \begin{pmatrix} L^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 + \hbar L_z & \hbar L_- \\ \hbar L_+ & L^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - \hbar L_z \end{pmatrix}
\end{aligned}
\tag{6.6.24}
$$

(6.6.24) 式中 $L_{\pm} = L_x \pm \mathrm{i}L_y$，$\sigma$ 是泡利矩阵。由 §6.5 中角动量升降算符的公式

$$
L_{\pm} Y_{lm} = \hbar\sqrt{(l\mp m)(l\pm m+1)}\,Y_{lm\pm 1} \tag{6.6.25}
$$

及(6.6.24) 式，可得出与 $\hat{J}^2$ 的本征方程

$$
J^2\begin{pmatrix} a\,Y_{lm} \\ b\,Y_{lm+1}\end{pmatrix} = \lambda\hbar^2\begin{pmatrix} a\,Y_{lm} \\ b\,Y_{lm+1}\end{pmatrix} \tag{6.6.26}
$$

相应的方程是

$$
\begin{cases}
\left(l(l+1) + \frac{3}{4} + m - \lambda\right)a + \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,b = 0 \\
\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\,a + \left[l(l+1) + \frac{3}{4} - (m+1) - \lambda\right]b = 0
\end{cases}
\tag{6.6.27}
$$

a, b 有非零解的条件是(6.6.27) 式的系数行列式为零

$$
\begin{vmatrix}
l(l+1) + \frac{3}{4} + m - \lambda & \sqrt{(l-m)(l+m+1)} \\
\sqrt{(l-m)(l+m+1)} & l(l+1) + \frac{3}{4} - m - 1 - \lambda
\end{vmatrix} = 0
\tag{6.6.68}
$$

(6.6.28) 式的两个根分别为

$$\lambda_1 = \left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right), \lambda_2 = \left(l - \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{1}{2}\right) \tag{6.6.29}$$

写成 $\lambda = j(j+1)$ 后，可见 $j = l \pm 1/2$，这正是 § 6.5 所阐述的角动量耦合的必然结果。

将 $j = l + 1/2$，即 $\lambda_1 = \left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l + \frac{3}{2}\right)$ 代入(6.6.29)式后，得

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} \tag{6.6.30}$$

于是，(6.6.23)式变为

$$\phi = \begin{pmatrix} \sqrt{\dfrac{l+m+1}{l-m}}\, b\, Y_{lm} \\ b\, Y_{lm} \end{pmatrix} \tag{6.6.31}$$

常数 b 可由波函数的归一条件给出，结果是

$$b = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}} \tag{6.6.32}$$

最后得出

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \begin{pmatrix} \sqrt{l+m+1} & Y_{lm} \\ \sqrt{l-m} & Y_{lm+1} \end{pmatrix} \\ &= \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}} Y_{lm} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, Y_{lm+1} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{6.6.33}$$

同理，当 $j = l - \frac{1}{2}$，$\lambda_2 = \left(l + \frac{1}{2}\right)\left(l - \frac{1}{2}\right)$ 时，

$$\phi = \begin{pmatrix} -\sqrt{\dfrac{l-m}{l+m+1}} b\, Y_{lm} \\ b\, Y_{lm} \end{pmatrix} \tag{6.6.34}$$

由归一条件给出 $b=\sqrt{\dfrac{l+m+1}{2l+1}}$，即

$$\phi=-\sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}Y_{lm}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}Y_{lm+1}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{6.6.35}$$

只须将(6.6.33) 及(6.6.35) 式相应的符号换成 j_1,j_2,j,m 后，不难证实(6.6.33) 和(6.6.35) 式其实就是(6.6.15) 和(6.6.16) 式。

§6.7 光谱线的精细结构

作为角动量耦合计算的一个例子，本节讨论在无外场情况下，电子自旋对类氢原子的能级和谱线的影响。

对于类氢原子，电子的波函数在不考虑自旋时可用三个量子数 n,l,m 表征。但能级只与 n 有关，存在 n^2 度简并。若考虑自旋，但略去自旋和轨道之间的耦合，即略去哈密顿量中 $\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{L}$ 之间的耦合项，则

$$H_0=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(r) \tag{6.7.1}$$

若不考虑屏蔽，$U(r)=-\dfrac{Ze^2}{r}$，能级 $E=E_n$，本征函数显然是

$$\phi_{nlm_lm_s}==R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta,\varphi)\chi_{m_s}(S_z) \tag{6.7.2}$$

(6.7.2) 式中，为区分轨道和自旋，轨道角动量 z 分量的量子数用 m_l 表示，自旋角动量 z 分量的量子数用 m_s 表示，$m_s=\pm 1/2$，$\chi_{m_s}(S_z)$ 表示 S^2 和 S_z 的共同本征态。显然，(6.7.2) 式表示的本征函数 $\phi_{nlm_lm_s}$ 是 $\hat{H}_0,\hat{L}^2,\hat{L}_z,\hat{S}_z$ 的共同本征函数，可作为无耦合表象的基矢。注意算符 $\hat{S}^2=\dfrac{3}{4}\hbar^2$，对应对角矩阵，它与任何算符均对易，

实际上相当于一个常数，因此，我们选算符$\hat{H}_0$代替$\hat{S}^2$.

进一步，为考虑自旋和轨道的耦合，引入耦合表象。令

$$\hat{\boldsymbol{J}}=\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}} \tag{6.7.3}$$

由于$\{\hat{J}^2,\hat{L}^2,\hat{J}_z,\hat{H}_0\}$这四个算符相互对易，它们构成一个完备系。记这四个算符的共同本征函数是

$$\psi_{nljm}=R_{nl}(r)U_{ljm}(\theta,\varphi,S_z) \tag{6.7.4}$$

则ψ_{nljm}是耦合表象的基矢，ψ_{nljm}与$\phi_{nlm_lm_s}$之间满足(6.6.15—16)式。上面的所有讨论是在略去自旋和轨道之间的耦合能的基础上给出的。

在相对论量子力学一章中将证明，自旋和轨道之间的相互作用能是

$$\xi(r)\,\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}=\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S} \tag{6.7.5}$$

即$\xi(r)\equiv\dfrac{1}{2m_e^2c^2}\dfrac{1}{r}\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}$，$U$是电子的势能，它仅是$r$的函数。因此，若考虑自旋轨道耦合能，体系的哈密顿算符是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2+U(r)+\xi(r)\,\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{6.7.6}$$

$$H'=\xi(r)\,\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} \tag{6.7.7}$$

注意H'中含$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$项，而$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\hat{L}_x\hat{S}_x+\hat{L}_y\hat{S}_y+\hat{L}_z\hat{S}_z$；$\hat{L}_x$，$\hat{L}_y$与$\hat{L}_z$不对易，$\hat{S}_x$，$\hat{S}_y$与$\hat{S}_z$不对易，因此$\hat{H}$与$\hat{L}_z$，$\hat{S}_z$均不对易，$m_l$与$m_s$不再是好量子数。无耦合表象在处理这个问题时不再是好的表象。另一方面，由

$$\hat{J}^2=(\hat{\boldsymbol{L}}+\hat{\boldsymbol{S}})^2=\hat{L}^2+\hat{S}^2+2\,\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} \tag{6.7.8}$$

$$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}=\frac{1}{2}\left(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right) \tag{6.7.9}$$

可见，$\hat{J}^2,\hat{J}_z,\hat{L}^2$ 都和$\hat{H}$ 对易。$\hat{H}$ 的本征函数就是耦合表象的基矢，j,m,l 仍是好量子数。

但是，必须指出，这里指的是$\hat{H}$ 的本征函数而不是 H_0 的本征函数 ψ_{nljm}。事实上，由于 $\hat{H}$ 中含有 $\hat{H}'=\xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 项，$\xi(r)$ 与 $\hat{H}_0$ 中的动量算符不对易，因而 $\hat{H}_0$ 与 $\hat{H}'$ 也不对易。$\hat{H}$ 的本征值和本征函数应该由 $\hat{H}$ 的本征方程

$$\hat{H}\psi=(\hat{H}_0+\hat{H}')\psi=E\psi \qquad (6.7.10)$$

求出。ψ 与 $\hat{H}_0$ 的本征函数不同。不过，由于 H' 实际上是相对论修正，在一般情况下，$H'\ll H_0$，我们可以用微扰论的办法求解(6.7.10)式。由于$\hat{H}_0$的本征值简并，须要用简并微扰论讨论。将ψ按$\hat{H}_0$的本征态展开。考虑到$\hat{H}$与$\hat{J}^2,\hat{L}_z,\hat{L}^2$对易，与$\hat{L}_z,\hat{S}_z$不对易，显然用$H_0$在耦合表象中的本征态$\psi_{nljm}=R_{nl}(r)U_{ljm}(\theta,\varphi,S_z)$展开必然比用 H_0 在无耦合表象中的本征态 $\phi_{nlm_lm_s}=R_{nl}Y_{lm_l}\chi_{m_s}$ 展开计算时要方便得多，因为更易于使 H' 的矩阵对角化。令

$$\psi=\sum_{ljm}C_{ljm}\psi_{nljm} \qquad (6.7.11)$$

简并微扰论中的久期方程是

$$\sum_{ljm}[H'_{l'j'm',ljm}-E^{(1)}\delta_{l'l}\delta_{j'j}\delta_{m'm}]C_{ljm}=0 \qquad (6.7.10)$$

其中

$$\begin{aligned}H'_{l'j'm',ljm}&=\langle nl'j'm'\mid\hat{H}'\mid nljm\rangle\\&=\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}\xi\langle l'j'm'\mid\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\mid ljm\rangle \qquad (6.7.13)\end{aligned}$$

而

$$\langle l'j'm'\mid\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}\mid ljm\rangle=\left\langle l'j'm'\left|\frac{1}{2}\left(\hat{J}^2-\hat{L}^2-\frac{3}{4}\hbar^2\right)\right|ljm\right\rangle$$

$$= \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\delta_{ll'}\delta_{jj'}\delta_{mm'}$$

(6.7.14)

在(6.7.14)式的最后一步，我们考虑了 $|ljm\rangle$ 是 $\hat{J}^2$ 和 $\hat{L}^2$ 的本征态。(6.7.14)式是对角的，这正是用耦合表象优越的地方，它可以让 H' 矩阵更易于对角化。令 H'_{nlj} 为

$$H'_{nlj} = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r$$

(6.7.15)

并将(6.7.13)和(6.7.15)式代入(6.7.10)式，得

$$[H'_{nlj} - E^{(1)}]C_{ljm} = 0 \qquad (6.7.16)$$

于是得出

$$E^{(1)} = H'_{nlj} = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}\right]\int_0^\infty R_{nl}^2(r)\xi(r)r^2\mathrm{d}r$$

$$= \frac{e^2}{2m_e^2c^2a_0^3}\frac{Z^4}{n^3l\left(l+\frac{1}{2}\right)(l+1)} \quad (6.7.18)$$

其中 $a_0=\dfrac{\hbar^2}{m_e e^2}$，代入(6.7.17)式后得

$$E_{nlj=l+\frac{1}{2}} = E_n^{(0)} + \frac{m_ec^2}{2}\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^4\frac{n}{(2l+1)(l+1)} \quad (6.7.19)$$

$$E_{nlj=l-\frac{1}{2}} = E_n^{(0)} - \frac{m_ec^2}{2}\left(\frac{\alpha Z}{n}\right)^4\frac{n}{l(2l+1)} \quad (6.7.20)$$

式中 $\alpha=e^2/\hbar c=\dfrac{1}{137}$ 称为精细结构常数。

用(6.7.19)及(6.7.20)式算出的钠原子2P能级的精细结构如图6.7.1所示。2P能级分裂为$2^2P_{1/2}$及$2^2P_{3/2}$两个能级。在上面的计算中只考虑了$\boldsymbol{L}$、$\boldsymbol{S}$耦合，严格说来，应该考虑所有相对论修正项才能得出与实验符合得很好的结果。

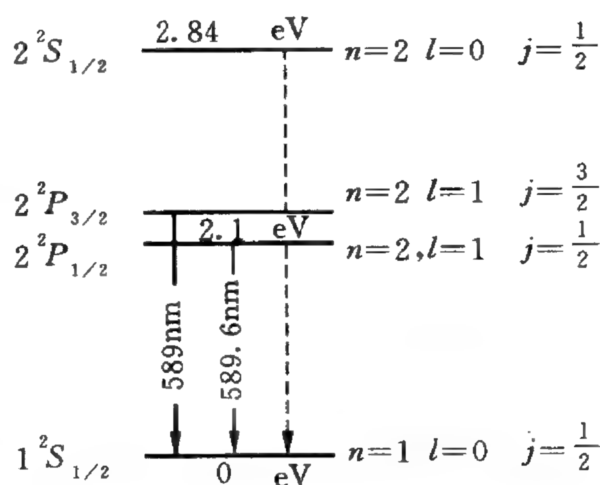


图6.7.1　钠原子2P项的精细结构

由于$H'_{l'j'm',ljm}$是对角矩阵，因此$\hat{H}_0$在耦合表象中的基矢无须重新组合即可以作为零级近似作微扰计算。因此，零级波函数是ψ_{nljm}，用无耦合表象的波函数表示是

$$\psi_{n,l,l+\frac{1}{2},m}(r,\theta,\varphi,S_z) = \left(\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}R_{nl}(r)Y_{l\,m-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$$

$$+\left(\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}R_{nl}(r)Y_{l\,m+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \quad (6.7.21)$$

$$\psi_{n,l,l-\frac{1}{2},m}(r,\theta,\varphi,S_z) = -\left(\frac{l-m+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r)Y_{lm-\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)$$

$$+\left(\frac{l+m+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}} R_{nl}(r)Y_{l\,m+\frac{1}{2}}(\theta,\varphi)\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z) \quad (6.7.22)$$

从无耦合表象到耦合表象波函数的变换，也可以认为是简并微扰中零级波函数的重新组合，以使得 H' 在简并子空间中对应的矩阵对角化。

§6.8 塞曼效应

碱金属，氢原子和类氢原子的最外层有一个价电子。在磁场中，由于磁场对电子的作用，将使这些原子的光谱线发生分裂。具体的分裂情况与所考虑的自旋在磁场中的附加能量、自旋与轨道相互作用能等有关。下面分两种情况讨论。

1. 简单塞曼（Zeeman）效应

先考虑磁场的附加能量远大于自旋轨道相互作用能的情况。在这种情况下，略去自旋轨道相互作用能。在实验室范围内，磁场可近似视为均匀磁场，记为 $\boldsymbol{B}$。选磁场方向为 z 轴，得

$$B_x = B_y = 0 \quad B = B_z \quad (6.8.1)$$

相应的矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 ϕ 是

$$A_x = -\frac{B}{2}y, \quad A_y = -\frac{B}{2}x, \quad A_z = 0, \ \phi = 0, \quad (6.8.2)$$

记一价金属的价电子在其他电子屏蔽下与原子核的库仑场为 $V(r)$，外加磁场具有(6.7.2)式的形式，电子的电荷为 $-e$，质量为 m_e，则体系的哈密顿函数为：

$$H = \frac{1}{2m_e}\left[\left(p_x - \frac{eB}{2c}y\right)^2 + \left(p_y + \frac{eB}{2c}x\right)^2 + p_z^2\right] + V(r)$$

$$= \frac{1}{2m_e}\left[p^2 + \frac{eB}{c}(xp_y - yp_x) + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2)\right] + V(r)$$

$$= \frac{1}{2m_e}\left[p^2 + \frac{eB}{c}L_z + \frac{e^2B^2}{4c^2}(x^2 + y^2)\right] + V(r) \qquad (6.8.3)$$

在(6.8.3)式中，$(x^2 + y^2) \propto a^2 \propto (10^{-8}\text{cm})^2$，$a$ 是原子的大小，实验室磁场 B 一般小于 10^5Gaus，(6.8.3) 中

$$\left|\frac{e^2B^2(x^2 + y^2)}{4c} \Big/ \frac{eB}{c}L_z\right| \propto \frac{e^2B^2a^2}{4c} \Big/ \frac{eB\hbar}{c} < 10^{-4} \qquad (6.8.4)$$

因而(6.8.3)式右端正比于 B^2 的项可以略去，得

$$H \approx \frac{p^2}{2m_e} + V(r) + \frac{eB}{2m_ec}L_z \qquad (6.8.5)$$

(6.8.5) 式右端的第三项实际上就是轨道磁矩与外磁场的相互作用能 $U = -M_L \cdot B = \frac{eL_z}{2m_ec}B$. $H_0 = \frac{p^2}{2m_e} + V(r)$ 的本征方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(r)\right]\psi_{nlm} = E_{nl}\psi_{nlm} \qquad (6.8.6)$$

式中 $\psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}$ 是 $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ 的共同本征函数，E_{nl} 是本征值，如果是纯粹的库仑场，则能量 $E = E_n$ 只与主量子数有关，一般情况下，由于 $V(r)$ 是屏蔽的库仑势，能量仅依赖于 n, l 两个量子数，$E = E_{nl}$。

显然，由于 ψ_{nlm} 是 $\hat{L}_z$ 的本征函数，因而 ψ_{nlm} 也是 H 的本征函数，相应的本征值是

$$E_{nlm} = E_{nl} + \frac{eB}{2m_ec}m\hbar \qquad (6.8.7)$$

(6.8.7) 式表明：加上外磁场后，对 m 的 $2l + 1$ 度简并被消除，原来的 E_{nl} 能级分裂为 $2l + 1$ 条能级，相邻两个能级之间的间隔是 $\hbar\omega_L = \hbar\frac{eB}{2m_ec}$，$\omega_L = \frac{eB}{2m_ec}$ 称为拉摩频率。光谱线在外磁场中的分

裂的现象称为塞曼效应。实验上,钠原子黄线在强磁场中的分裂为简单塞曼效应提供了实验证据。实验证明:原来的一条钠黄线,波长 $\lambda = 589.3\text{nm}$ 分裂为三条,对应的角频率分别是 $\omega, \omega \pm \omega_L$,与(6.8.7)式的结论一致。

上述计算中并未考虑电子的自旋。现在考虑电子的自旋。泡利方程(6.3.28)式在现在情况下变为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi + V(r)\psi + \frac{eB}{2m_e c}(L_z + \hbar\,\sigma_z)\psi = E\psi \quad (6.8.8)$$

式中,$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$。(6.8.8)式可以分解为两个方程

$$\begin{cases} -\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_1 + V(r)\psi_1 + \dfrac{eB}{2m_e c}(L_z + \hbar)\psi_1 = E\psi_1 \\ -\dfrac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi_2 + V(r)\psi_2 + \dfrac{eB}{2m_e c}(L_z - \hbar)\psi_2 = E\psi_2 \end{cases} \quad (6.8.9)$$

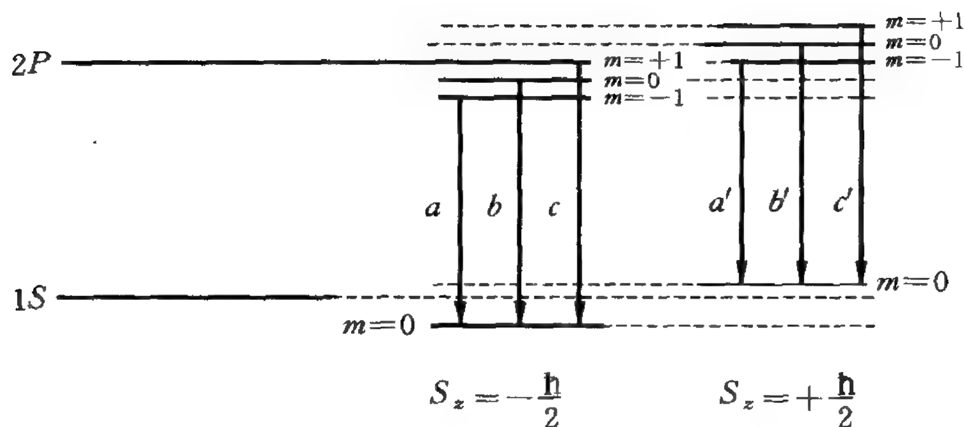
比较(6.8.6)及(6.8.9)式可见,相应的能谱是

$$S_z = \hbar/2, \quad E_{nlm} = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2m_e c}(m+1) \quad (6.8.10)$$

$$S_z = -\hbar/2, \quad E_{nlm} = E_{nl} + \frac{e\hbar B}{2m_e c}(m-1) \quad (6.8.11)$$

在外磁场中,能级与 m 有关,原来由于 m 而引起的简并被消除,而且,能量与自旋有关。图 6.8.1 表示原子从 $2P$ 至 $1S$ 态的跃迁和能级的分裂。对于 S 态,$l = m = 0$,原来的能级分裂为两个,分别相应于 $S_z = -\hbar/2$ 及 $S_z = +\hbar/2$。对于 P 态,对 $S_z = -\hbar/2$ 时,分裂为三个能级,对 $S_z = \hbar/2$ 时,也分裂为三个能级,但能级的相对位置不同,由(6.8.10)及(6.8.11)式决定。但由于偶极跃迁的选择定则由坐标矩阵决定,与自旋无关,只有自旋量子数相同的能级才能跃迁。因此仍然是原来对应于相同 S_z 的一根谱线在外磁场中分裂为三根谱线。谱线的角频率是

$$\omega = \frac{E_{nlm} - E_{n'l'm'}}{\hbar} = \omega_0 + \frac{eB}{2m_e c}\Delta m \qquad (6.8.12)$$



(a) 磁场不存在时　　(b) 磁场存在时

图 6.8.1　在强磁场中的 S 项和 P 项的分裂

式中 $\omega_0 = \frac{E_{nl} - E_{n'l'}}{\hbar}$ 是无外磁场时的跃迁频率，$\Delta m = m - m'$ 是跃迁中磁量子数的改变。根据选择定则

$$\Delta m = 0, \pm 1 \qquad (6.8.13)$$

所以

$$\omega = \omega_0, \ \omega = \omega_0 \pm \frac{eB}{2m_e c} \qquad (6.8.14)$$

2. 一般塞曼效应

在强磁场下，不考虑自旋轨道耦合，原子光谱发生分裂的现象称为简单塞曼效应或正常塞曼效应。在磁场较弱时，要考虑电子的自旋轨道耦合能的贡献，这时原子光谱线的分裂现象，称为一般塞曼效应或反常塞曼效应。哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V(r) + \frac{eB}{2m_e c}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) + \xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}} \qquad (6.8.15)$$

式中 $\xi(r)\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{S}$ 由(6.7.5)式表示。在耦合表象中，令 $\hat{\boldsymbol{J}} = \hat{\boldsymbol{L}} + \hat{\boldsymbol{S}}$，(6.8.15)式可表示为

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m_e}+V(r)+\frac{eB}{2m_ec}\hat{J}_z+\xi(r)\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}+\frac{eB}{2m_ec}\hat{S}_z \tag{6.8.16}$$

在(6.8.16)式中，如果不考虑右端最后一项，比较(6.8.16)式及(6.7.6)式后可知，这时可以用和处理光谱线的双线分裂同样的方法求出它的能量一级修正和零级波函数。由于这时的守恒量仍然是 L^2,J^2,J_z，因此相应的波函数仍是 $R_{nl}(r)u_{ljm}(\theta,\varphi)$，能量经一级修正后的值是 $E_{nlj}+m_j\hbar\omega_L$，其中 E_{nlj} 由(6.7.19)及(6.7.20)式表示，$m_j\hbar\omega$ 项来自(6.8.16)式中的 $\frac{eB}{2m_ec}\hat{J}_z$。于是，$m_j$ 的简并由于存在 $m_j\hbar\omega_L$ 后已被完全消除，原来的 E_{nlj} 能级进一步分裂为 $2j+1$ 个能级，$j=l\pm1/2$ 是半奇数，$2j+1$ 是偶数，E_{nlj} 的能级分裂为偶数个 E_{nlj} 能级。

现在考虑(6.8.16)式中的最后一项。问题在于 $\hat{J}^2=\hat{L}^2+\hat{S}^2+2\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$，$\hat{\boldsymbol{L}}\cdot\hat{\boldsymbol{S}}$ 项中的 $\hat{S}_x,\hat{S}_y$ 与算符 $\hat{S}_z$ 不对易，因而 $\hat{J}^2$ 与 $\hat{S}_z$ 也不对易。存在 $\frac{eB}{2m_ec}\hat{S}_z$ 项后，$\hat{J}^2$ 不再守恒，j 不是好量子数。这种情况下严格处理比较麻烦。若引入近似，在磁场足够弱的情况下，近似认为

$$\langle l'j'm_j'|\hat{S}_z|ljm_j\rangle\approx\delta_{jj'}\delta_{ll'}\delta_{m_jm_j'}\langle ljm|\hat{S}_z|ljm\rangle \tag{6.8.17}$$

即算符 $\hat{S}_z$ 在态 $|ljm\rangle$ 所张的子空间中近似对角化。利用表(6.6.1)，记 j_1 为 l，注意到 $\hat{\sigma}_z\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，$\hat{\sigma}_z\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}=-\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$，得

$$\hat{\sigma}_z|j,m_j\rangle=\sqrt{\frac{j+m_j}{2j}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}Y_{j-\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}}-\sqrt{\frac{j-m_j}{2j}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}Y_{j-\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}}，当\ j=l+\frac{1}{2} \tag{6.8.18}$$

$$
\hat{\sigma}_z |j,m_j\rangle = -\sqrt{\frac{j-m_j+1}{2j+2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} Y_{j+\frac{1}{2},m_j-\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{j+m_j+1}{2j+2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} Y_{j+\frac{1}{2},m_j+\frac{1}{2}}, \text{当 } j = l - \frac{1}{2} \tag{6.8.19}
$$

因而矩阵元

$$
\langle jm | \hat{\sigma}_z | jm \rangle = \begin{cases} \dfrac{m_j}{j} & \text{当 } j = l + 1/2 \\ -\dfrac{m_j}{j+1} & \text{当 } j = l - \dfrac{1}{2} \end{cases} \tag{6.8.20}
$$

满足(6.8.16)式的能量经一级修正后的值是

$$
E_{nljm} = E_{nlj} + \begin{cases} \left(1 + \dfrac{1}{2j}\right) m_j \hbar \omega_L & \text{当 } j = l + \dfrac{1}{2} \\ \left(1 - \dfrac{1}{2j+2}\right) m_j \hbar \omega_L & \text{当 } j = l - \dfrac{1}{2} \end{cases} \tag{6.8.21}
$$

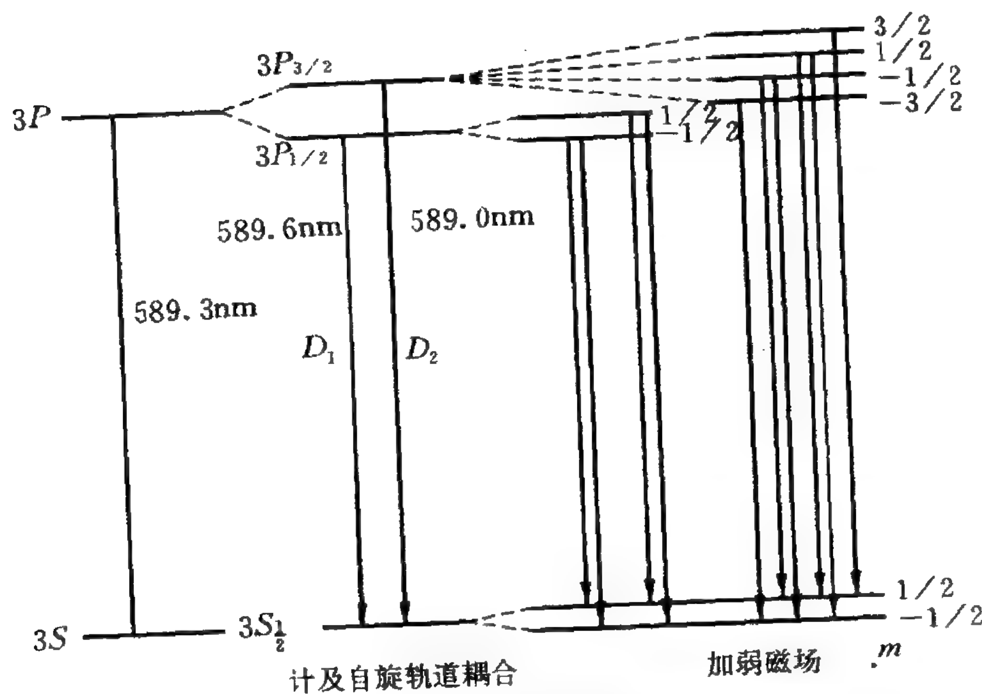


图 6.8.2 钠黄线的反常塞曼分裂 跃迁选择定则：$\Delta l = \pm 1$，$\Delta j = 0, \pm 1$，$\Delta m_j = 0, \pm 1$

(6.8.21) 式给出的钠黄线的反常塞曼分裂如图 6.8.2 所示，相应的选择定则是 $\Delta l = \pm 1; \Delta j = 0, \pm 1; \Delta m_j = 0, \pm 1$。

§ 6.9 自旋单态和自旋三重态

前面两节讨论了自旋和轨道的耦合，研究了类氢原子的精细结构和在磁场中的塞曼效应。在这一节里，我们将讨论两个自旋都是 1/2 的粒子，自旋和自旋之间的耦合。它适用于两个电子的耦合，也适用于一个电子和另一个自旋为 1/2 的粒子的耦合。当然，如果是两个电子，还要考虑全同性。我们在多体问题一章中要再深入讨论这个问题。

当两粒子体系的哈密顿算符不含自旋时，两个自旋为 1/2 的粒子的总的自旋波函数是每个粒子自旋波函数的乘积

$$\chi(s_{1z}, s_{2z}) = \chi_{\alpha_1}(s_{1z})\chi_{\alpha_2}(s_{2z}) \quad \left(\alpha_1, \alpha_2 = \pm \frac{1}{2}\right) \tag{6.9.1}$$

事实上，利用单个粒子的自旋波函数，可以按以下四种方式构成两个粒子的总自旋波函数：

$$\chi_S^{(1)} = \chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \tag{6.9.2}$$

$$\chi_S^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) \tag{6.9.3}$$

$$\chi_S^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})] \tag{6.9.4}$$

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) - \chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})] \tag{6.9.5}$$

脚标 S 表示波函数是对称的，交换两个粒子，将 s_{1z} 变作 s_{2z} 后，波函数不变号。脚标 A 表示波函数是反对称的，交换两个粒子，将 s_{1z} 变作 s_{2z} 后，波函数反号。两个自旋为 $\frac{1}{2}$ 的粒子组成的体系具有三个对称的自旋波函数，是自旋三重态，一个反对称的自旋波函数，是自旋单态。

现在来计算耦合表象中算符$\hat{S}^2$和$\hat{S}_z$的本征值。令$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2$，

$$S_z = s_{1z} + s_{2z} \tag{6.9.6}$$

$$S^2 = (\boldsymbol{s}_1 + \boldsymbol{s}_2)^2 = \boldsymbol{s}_1{}^2 + \boldsymbol{s}_2{}^2 + 2\boldsymbol{s}_1 \cdot \boldsymbol{s}_2 \tag{6.9.7}$$

$$= \frac{3}{2}\hbar^2 + 2[s_{1x}s_{2x} + s_{1y}s_{2y} + s_{1z}s_{2z}] \tag{6.9.8}$$

又因

$$\hat{S}_x\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}} \tag{6.9.9}$$

$$\hat{S}_x\chi_{-\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}} \tag{6.9.10}$$

$$\hat{S}_y\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar\,\mathrm{i}}{2}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar\,\mathrm{i}}{2}\chi_{-\frac{1}{2}} \tag{6.9.11}$$

$$\hat{S}_y\chi_{-\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar\,\mathrm{i}}{2}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar\,\mathrm{i}}{2}\chi_{\frac{1}{2}} \tag{6.9.12}$$

$$\hat{S}_z\chi_{\frac{1}{2}} = \frac{\hbar}{2}\chi_{\frac{1}{2}} \tag{6.9.13}$$

$$\hat{S}_z\chi_{-\frac{1}{2}} = -\frac{\hbar}{2}\chi_{-\frac{1}{2}} \tag{6.9.14}$$

由此直接给出

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\chi_S^{(1)} &= \frac{3}{2}\hbar^2\chi_S^{(1)} + 2[\hat{s}_{1x}\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\,\hat{s}_{2x}\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) \\ &\quad + \hat{s}_{1y}\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})s_{2y}\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \hat{s}_{1z}\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\,\hat{s}_{2z}\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z})] \\ &= \frac{3}{2}\hbar^2\chi_S^{(1)} + 2\Big[\frac{\hbar^2}{4}\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{4}\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{-\frac{1}{2}}(s_{2z}) + \frac{\hbar^2}{4}\chi_S^{(1)}\Big] = 2\hbar^2\chi_S^{(1)}\end{aligned} \tag{6.9.15}$$

$$\hat{S}_z\chi_{1S}^{(1)} = (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{1z})\chi_{\frac{1}{2}}(s_{2z}) = \hbar\,\chi_S^{(1)} \quad (6.9.16)$$

类似的计算得

$$\hat{S}^2\chi_S^{(1)} = 2\hbar^2\chi_S^{(2)} \quad (6.9.17)$$

$$\hat{S}_z\chi_S^{(2)} = -\hbar\,\chi_S^{(2)} \quad (6.9.18)$$

$$\hat{S}^2\chi_S^{(3)} = 2\hbar^2\chi_S^{(3)} \quad (6.9.19)$$

$$\hat{S}_z\chi_S^{(3)} = 0 \quad (6.9.20)$$

$$\hat{S}^2\chi_A = 0 \quad (6.9.21)$$

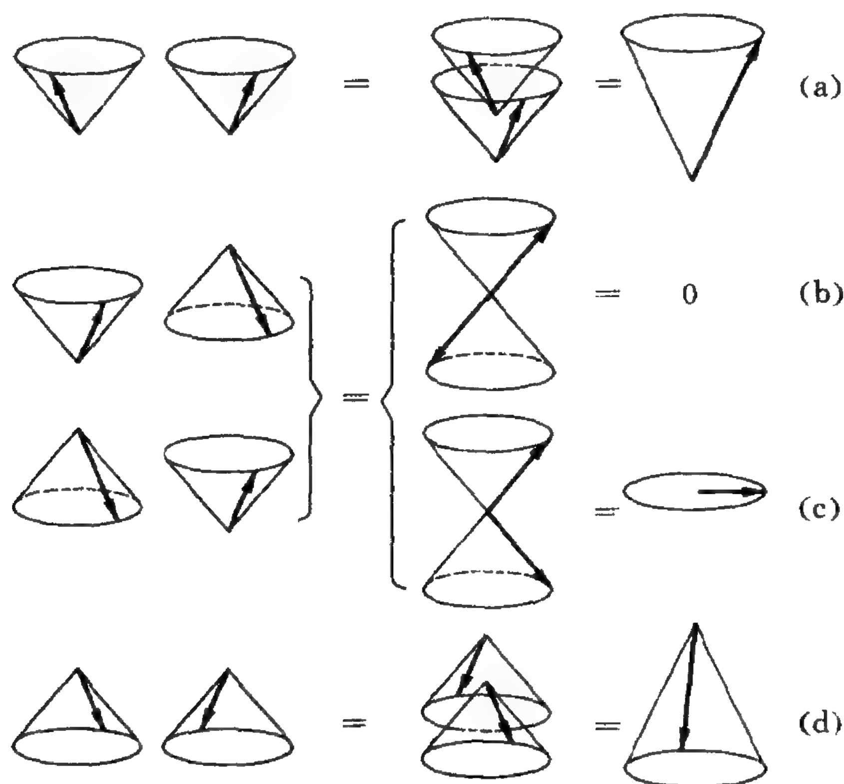
$$\hat{S}_z\chi_A = 0 \quad (6.9.22)$$

综合(6.9.15)至(6.9.22)式得出，$\hat{S}^2$ 作用在对称波函数 $\chi_S^{(1)}$，$\chi_S^{(2)}$，$\chi_S^{(3)}$ 上时，其本征值均为 $2\hbar^2$，若将$\hat{S}^2$ 的本征值表示为 $s(s+1)\hbar^2$，即得总自旋角动量最子数 $s = 1$，这正是$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ 耦合的结果。同理，将$\hat{S}^2$ 作用在反对称波函数 χ_A 上，其本征值为零，相应的 $s = 0$，这是$\frac{1}{2} - \frac{1}{2}$ 耦合的结果。

但是，应该指出，态 $\chi_S^{(1)}$，$\chi_S^{(2)}$ 和 $\chi_S^{(3)}$ 是不同的。表现在$\hat{S}_z$ 作用在这些波函数上时，分别得出$\hbar$，$-\hbar$，0 三个不同的值。这表示虽然两个自旋平行，但对这三个态各有不同，在 $\chi_S^{(1)}$ 态，两个粒子自旋不但平行，而且都平行于 z 轴，它们的方向都朝上。在 $\chi_S^{(2)}$ 态，两个粒子自旋也平行，但都反平行于 z 轴，它们的方向都朝下。在 $\chi_S^{(3)}$ 态，两个粒子虽则仍然平行，但合成后的总自旋角动量与 z 轴垂直。对于 χ_A 态，由于$\hat{S}^2$ 和$\hat{S}_z$ 的本征值均为零，因此两个粒子的自旋是反平行的，它们的总自旋为零。

图 6.9.1 是两个自旋为 1/2 的粒子自旋角动量耦合的形象化

的示意图。在图中，用沿锥面旋转的矢量来表示$\hat{S}_z$的本征态。矢量沿 z 轴的投影等于定值，但沿 x，y 轴的投影却不固定，表示 S_x，S_y 没有确定值。这种表示的好处之一在于可以较形象地将$\hat{S}_x$，$\hat{S}_y$，$\hat{S}_z$ 这三个算符的不对易性表示出来。图中的(a)，(b)，(c)，(d) 分别表示 $\chi_S^{(1)}$，$\chi_S^{(2)}$，$\chi_S^{(3)}$ 和 χ_A 态。前三个是三重态，χ_A 是单态。



(a)、(b)、(c) 为自旋平行的三重态

(d) 为自旋反平行的单态

图 6.9.1　两个电子自旋组合的四种可能态

§6.10　转动算符

在量子力学中，转动实际上是个幺正变换。由于转动须满足两次相继的转角为 θ_1，θ_2 的转动与一次转角为 $\theta = \theta_1 + \theta_2$ 角的转动相同，因此转动算符 U_R 可表示为

$$U_R = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\theta\right) \tag{6.10.1}$$

式中$\boldsymbol{n}$是转轴上的单位向量,θ是转角,$\boldsymbol{J}$是角动量。在J^2和J_z表象中,U_R的矩阵表示是

$$D^j_{m'm}(R) = \langle jm'|U_R|jm\rangle = \langle jm'|\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\theta\right)jm\rangle \tag{6.10.2}$$

如果转动是绕z轴进行的,即转动轴就是z轴,(6.10.2)式简化为熟悉的形式

$$D^j_{m'm}(\theta) = \mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\theta}\delta_{m'm} \tag{6.10.3}$$

如果转动是无穷小转动,即当$\theta \ll 1$时,若记$\boldsymbol{\varepsilon} \equiv \theta\boldsymbol{n}$,利用公式(6.5.9),(6.5.12),(6.5.21),(6.5.22)式,可将(6.10.2)式写成

$$D^j_{m'm}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \delta_{m'm} - \frac{\mathrm{i}\varepsilon + \varepsilon_y}{2}\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\delta_{m',m+1} - \frac{\mathrm{i}\varepsilon_x - \varepsilon_y}{2}\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\delta_{m'm-1} - \mathrm{i}\varepsilon_z m\delta_{m',m} \tag{6.10.4}$$

从(6.10.4)式可以看出,希望进一步把所有转动矩阵都对角化是不可能的。因为如果想把$J_x = (J_+ + J_-)/2$对角化,J_z就不可能对角化;想把J_z对角化,J_x,J_y就不能对角化,因为这些算符之间相互不对易。对于一个给定的j说来,(6.10.4)式的转动群的表示是个不可约表示。

现在来看转动算符的矩阵表示$D^j_{m'm}$和球谐函数的关系。若$\boldsymbol{J}$就是轨道角动量$\boldsymbol{L}$,J_z就是L_z,L^2,L_z的本征矢是

$$|lm\rangle = Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{6.10.5}$$

经过一个转动后,L_z本征矢$|lm\rangle$变成另一个$L_{z'}$本征矢$|lm\rangle'$,z'轴是从z轴经转动后得出的轴,有

$$|lm\rangle' = \mathrm{U}_R|lm\rangle = \sum_{m'}|lm'\rangle D^l_{m',m}(R) \qquad (6.10.6)$$

或者写成

$$Y_{lm}(\theta',\varphi') = \sum_{m'=-l}^{l} Y_{lm'}(\theta,\varphi)D^l_{m'm}(R) \qquad (6.10.7)$$

利用 D 矩阵的幺正性可将(6.10.7)式反解成

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \sum_{m'=-l}^{l} D^{l}_{mm'}{}^{*}(R)Y_{lm'}(\theta',\varphi') \qquad (6.10.8)$$

考虑在新的 z' 轴中 $\theta'=0$ 的情况。如图 6.10.1,利用球谐函数的公式

$$Y_{lm}(0,\varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m0} \qquad (6.10.9)$$

及(6.10.8)式,得

$$D^l_{m0}(R) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y^*_{lm}(\beta,\alpha) \qquad (6.10.10)$$

β,α 是新 z' 轴在旧坐标系中球极坐标的方向角。(6.10.10)式表示 D 矩阵与球谐函数的关系。利用它,可以得出一些球谐函数的关系式。如对 $m=0$,由(6.10.7)式得

$$Y_{l0}(\theta',\varphi') = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\sum_{m=-l}^{l}Y_{lm}(\theta,\varphi)Y^*_{lm}(\beta,\alpha) \qquad (6.10.11)$$

等等。

进一步,我们来讨论两个转动矩阵 $D^{j_1}(R)$ 和 $D^{j_2}(R)$ 的直积。显然,它直接和两个角动量 $\boldsymbol{J}_1$ 和 $\boldsymbol{J}_2$ 的合成 $\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2$ 相联系。按照 $D^{j_1}\times D^{j_2}$ 直积的定义,态矢量的转动必然在 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维空间中进行。而 j 的取值只能是 $j_1+j_2, j_1+j_2-1,\cdots,$

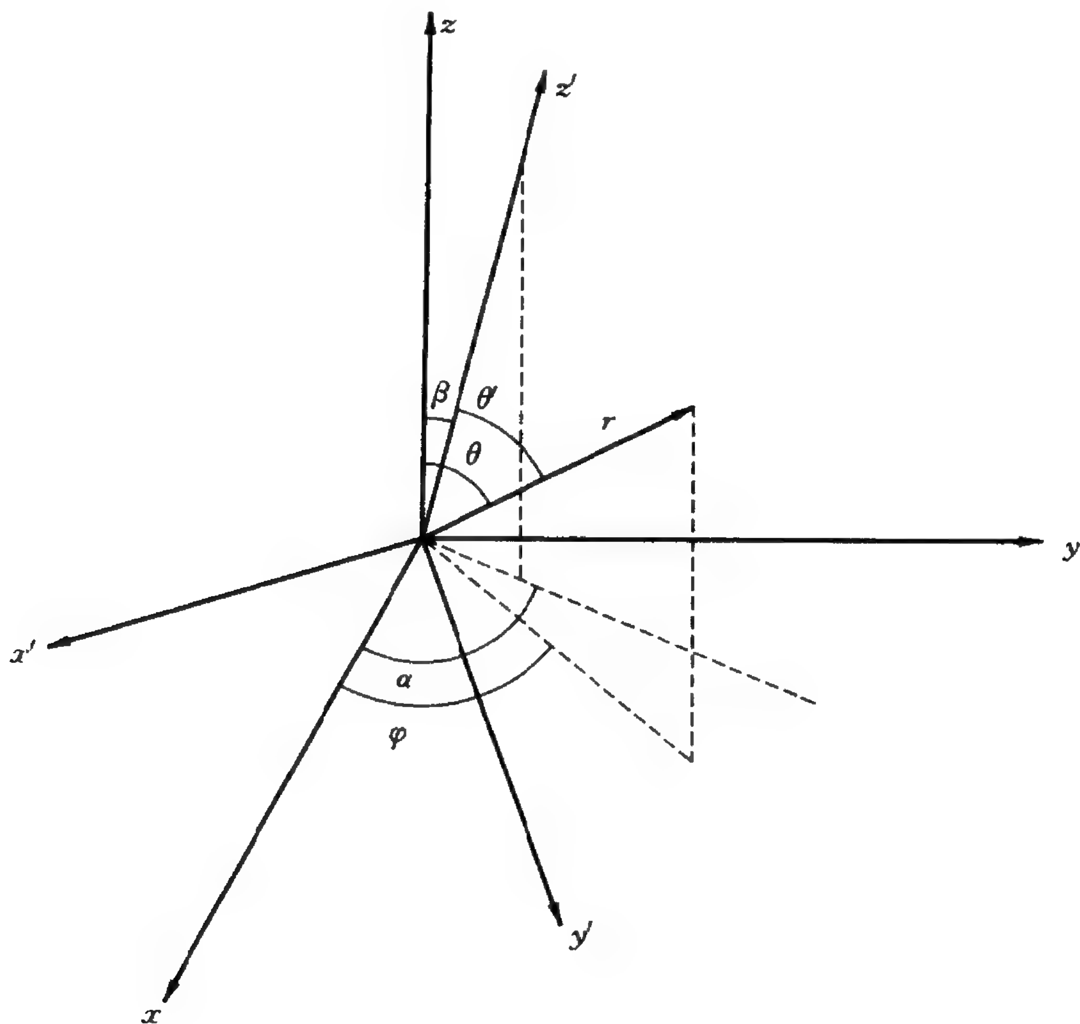


图 6.10.1　两个坐标系间的关系

$|j_1 - j_2|$，因此在耦合表象中 D^{j_1} 和 D^{j_2} 的直积总可表示为

$$D^{j_1} \times D^{j_2} \to \begin{pmatrix} D^{j_1+j_2} & 0 & \cdots \\ 0 & D^{j_1+j_2-1} & \cdots \\ \cdots & \ddots & \cdots \\ \cdots & \cdots & D^{|j_1-j_2|} \end{pmatrix} \quad (6.10.12)$$

矩阵 D^{j_1} 和 D^{j_2} 表示在无耦合表象基矢 $|j_1,m_1,j_2,m_2\rangle$ 中的转动，矩阵 D^j 则表示在耦合表象基矢 $|j_1,j_2,j,m\rangle$ 中的转动。而耦合表象的基矢和无耦合表象的基矢是通过克莱布希 - 高登系数相互联系的。因此(6.10.12) 式也可通过克莱布希 - 高登系数表示成

$$D^{j_1}_{m'm_1}(R)D^{j_2}_{m'_2m_2}(R) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{mm'}\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j,m\rangle$$

$$\times\langle j_1,m'_1,j_2,m'_2|j_1,j_2,j,m'\rangle D^{j}_{m'm}(R) \qquad (6.10.13)$$

(6.10.13) 式称为克莱布希 - 高登系数。利用克莱布希 - 高登系数的正交关系式和 D 矩阵的幺正条件，也可将(6.10.13) 式改写成

$$\sum_{m'_2}\langle j_1,m'_1,j_2,m'_2|j_1,j_2,j_3,m_3\rangle D^{j_2}_{m'_2m_2}(R)$$

$$= \sum_{m_1m}D^{j_3}_{m_3m}(R)\langle j_1,m_1,j_2,m_2|j_1,j_2,j_3,m\rangle D^{j_1*}_{m'_1m_1}(R)$$

$$(6.10.14)$$

最后讨论波函数、平均值、算符在转动时的变化。对态矢量 ψ 作一个转动 R,相当于对态 ψ 作一个幺正变换 U_R 使它变成态 ψ'

$$\psi' = U_R\psi \qquad (6.10.15)$$

记矢量算符 $\boldsymbol{A}$ 的三个分量为 $A_i(i=1,2,3)$。$\boldsymbol{A}$ 在转动前后两个态 ψ 和 ψ' 中的平均值是

$$\langle\psi'|A_i|\psi'\rangle = \sum_{j=1}^{3}R_{ij}\langle\psi|A_j|\psi\rangle,(i=1,2,3) \qquad (6.10.16)$$

其中 R_{ij} 是转动在笛卡儿坐标系 x,y,z 中的实正交矩阵。将(6.10.15) 式代入(6.10.16) 式,注意 ψ 态本身是任意的态矢量,得

$$U_R^+A_iU_R = \sum_{j=1}^{3}R_{ij}A_j \qquad (6.10.17)$$

如果转动是个无穷小转动,则(6.10.1) 式变为

$$U_R = 1-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{J} \qquad (6.10.18)$$

而无穷小转动矩阵可写成

$$R_{ij} = \delta_{ij} + \varepsilon_{ij} \tag{6.10.19}$$

由于 R_{ij} 是正交矩阵

$$\sum_j R_{ij} R_{kj} = \delta_{ik} \tag{6.10.20}$$

$$\sum_j (\delta_{ij} + \varepsilon_{ij})(\delta_{kj} + \varepsilon_{kj}) = \delta_{ik} \tag{6.10.21}$$

得

$$\varepsilon_{ik} + \varepsilon_{ki} = 0 \tag{6.10.22}$$

即 ε_{ij} 是个反对称的矩阵。将(6.10.18)和(6.10.19)式代入(6.10.17)式,得出

$$\left(1 + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{J}\right) A_i \left(1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{J}\right) = A_i + \varepsilon_{ij} A_j + \varepsilon_{ik} A_k \tag{6.10.23}$$

由于 ε_{ij} 反对称,可令 $\varepsilon_{12} = -\varepsilon_z, \varepsilon_{23} = -\varepsilon_x, \varepsilon_{31} = -\varepsilon_y$,而将(6.10.19)式的矩阵 R 写成

$$R = \begin{pmatrix} 1 & -\varepsilon_z & \varepsilon_y \\ \varepsilon_z & 1 & -\varepsilon_z \\ -\varepsilon_y & \varepsilon_x & 1 \end{pmatrix} \tag{6.10.24}$$

(6.10.23)式变为

$$\left(1 + \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon J}\right) \mathrm{A_i} \left(1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon J}\right) = A_i - \varepsilon_k A_j + \varepsilon_j A_k \tag{6.10.25}$$

(i,j,k) 表示(1,2,3)循环坐标。比较(6,10,25)式的两端,准确到 $O(\varepsilon)$,得

$$\begin{aligned} A_x J_y - J_y A_x &= \mathrm{i}\hbar A_z \\ A_y J_z - J_z A_y &= \mathrm{i}\hbar A_x \\ A_z J_x - J_x A_z &= \mathrm{i}\hbar A_y \end{aligned} \tag{6.10.26}$$

将向量 $\boldsymbol{A}$ 看成坐标 $\boldsymbol{r}$ 或者 $\boldsymbol{p}$,(6.10.26) 式正是我们熟悉的角动量 $\boldsymbol{J}$ 和 $\boldsymbol{r}$,或者 $\boldsymbol{J}$ 和 $\boldsymbol{p}$ 的对易关系。

以 U_R 及 U_R^+ 分别左乘和右乘(6.10.17) 式两端,再利用矩阵 R_{ij} 的正交性质,可将(6.10.17) 式写成

$$U_R A_R U_R^+ = \sum_{i=1}^{3} A_i R_{iR} \tag{6.10.27}$$

引入由 A_R 经转动后得出的新算符 A'_k,令

$$A'_k = U_R A_k U_R^+ \tag{6.10.28}$$

由(6.10.15) 式,显然有,A'_k 在转动后的态 ψ' 的平均值和 A_k 在转动前的态 ψ 的平均值相等

$$\langle \psi' | A'_k | \psi' \rangle = \langle \psi | A_k | \psi \rangle \tag{6.10.29}$$

公式(6.10.27) 可以推广到张量算符的情况。如果 T_k^q,($q = -k, \cdots, k$) 是个张量算符,则它在转动中的变化是

$$U_R T_k^q U_R^+ = \sum_{q=-k}^{k} T_k^{q'} D_{q'q}^k(R) \tag{6.10.30}$$

§ 6.11　阿哈朗诺夫 - 玻姆效应

在量子力学中,波函数振幅的重要性是熟知的,因为按玻恩统计解释:波函数振幅的平方给出粒子出现的几率密度。但波函数位相的重要性却还有待于进一步阐述。阿哈朗诺夫 - 玻姆(Aharanov-Bohm) 效应是第一个通过粒子在电磁场中的运动阐明波函数位相重要性的效应。而且,通过这个效应,还充分表现了电磁场的矢势 $\boldsymbol{A}$ 和标势 ϕ 的重要作用。

讨论如图 6.11.1 的双缝衍射实验,为方便起见,选单位 $\hbar = c = 1$。从光源发出的电磁波从路径 1 到达感光屏上,波函数和它的位相变化是

$$\exp i\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\propto\exp\left(i\frac{2\pi d_0}{\lambda}+i\frac{2\pi d_1}{\lambda}\right) \tag{6.11.1}$$

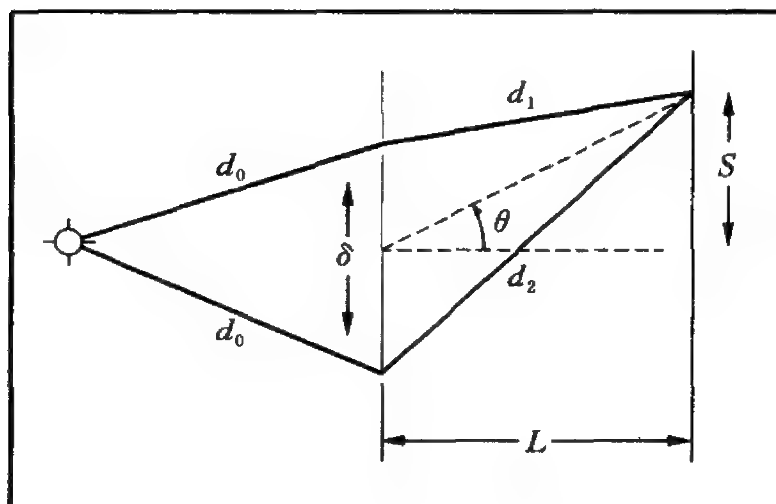


图 6.11.1　双缝衍射实验

式中

$$\lambda=\frac{2\pi}{p}\approx\frac{2\pi t}{md} \tag{6.11.2}$$

是德布罗意波长。另一方面，从光源发出的电磁波从路径 2 到达感光屏上时，波函数和它的位相变化是

$$\exp\left(i\frac{2\pi d_0}{\lambda}+i\frac{2\pi d_2}{\lambda}\right)$$

两条路径之间的相对位相差是

$$\exp i\frac{2\pi}{\lambda}(d_2-d_1) \tag{6.11.3}$$

因此在屏上的给定点的波函数的形式必然是

$$\psi\propto\psi_0\left(1+\exp i2\pi\frac{d_2-d_1}{\lambda}\right) \tag{6.11.4}$$

强度是

$$|\psi|^2 \propto |\psi_0|^2 4\cos^2\pi \frac{d_2 - d_1}{\lambda} \tag{6.11.5}$$

而由图 6.11.1 可见

$$d_2 = \sqrt{L^2 + \left(S + \frac{1}{2}\delta\right)^2} \approx \sqrt{L^2 + S^2} + \frac{S\delta}{2\sqrt{L^2 + S^2}}$$
$$= \sqrt{L^2 + S^2} + \frac{\delta}{2}\sin\theta \tag{6.11.6}$$

$$d_1 = \sqrt{L^2 + \left(S - \frac{1}{2}\delta\right)^2} \approx \sqrt{L^2 + S^2} - \frac{S\delta}{2\sqrt{L^2 + S^2}}$$
$$= \sqrt{L^2 + S^2} - \frac{\delta}{2}\sin\theta \tag{6.11.7}$$

因而，如果用角 θ 和两缝间距 δ 来表示，屏的电磁波的强度分布的衍射花样是

$$I(\theta) = 4I_0\cos^2\pi\delta \frac{\sin\theta}{\lambda} \tag{6.11.8}$$

I_0 实际上等于只开一个单缝时的强度。这是按照波函数统计解释，屏上强度分布的一个一般熟知的结果。

现在将一个无穷长的螺线管垂直地放在路径 1 和 2 所包围的空间中(如图边框所示)，考察由于放入螺线管后衍射花样的变化。由于螺线管无限长，因此在螺线管外磁场为零。但矢势 $\boldsymbol{A}$ 不为零。设螺线管的半径为 R，磁场强度为 $\boldsymbol{B}$，沿 z 轴放置。选柱坐标(r,φ,z)，矢势可以写成

$$\boldsymbol{A} = \begin{cases} \frac{1}{2}Br\,\hat{\varphi}, & r < R \\ \frac{1}{2}B\frac{R^2}{r}\,\hat{\varphi}, & r > R \end{cases} \tag{6.11.9}$$

$\hat{\varphi}$ 表示 φ 方向的单位矢量。磁场强度是

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} = \hat{z} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rA_\varphi) = \begin{cases} B\hat{z} & r < R \\ 0 & r > R \end{cases} \tag{6.11.10}$$

现在考虑放入螺线管后对电子波函数的影响。在有电磁场存在时，动量 $\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} + e\boldsymbol{A}$，在沿路径 1 的波函数和它的位相变化是

$$\exp\left[\mathrm{i}\,\frac{2\pi}{\lambda}(d_0 + d_1) + \mathrm{i}e\int_1 \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right]$$

沿路径 2 是

$$\exp\left[\mathrm{i}\,\frac{2\pi}{\lambda}(d_0 + d_2) + \mathrm{i}e\int_2 \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \tag{6.11.11}$$

因而沿两条不同路径到达屏上同一点的位相差是

$$\begin{aligned} &\exp\left[\mathrm{i}2\pi\,\frac{d_2 - d_1}{\lambda} + \mathrm{i}e\int_2 \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}x - \int_1 \boldsymbol{A}\mathrm{d}x\right] \\ &= \exp\left[\mathrm{i}2\pi\,\frac{d_2 - d_1}{\lambda} + \mathrm{i}e\oint \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{x}\right] \end{aligned} \tag{6.11.12}$$

比较(6.11.3)和(6.11.12)式可见，加入螺线管后位相差增加了一项

$$\oint \boldsymbol{A}\mathrm{d}\boldsymbol{x} = \int \nabla \times \boldsymbol{A} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = \int \boldsymbol{B} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S} = B\pi R^2 \tag{6.11.13}$$

这一项就是磁通量。从而使强度分布的衍射花样变成

$$I(\theta) = 4I_0\cos^2\left(\pi\,\frac{\delta}{\lambda}\sin\theta + e\,\frac{1}{2}B\pi R^2\right) \tag{6.11.14}$$

由于存在非零的矢势 $\boldsymbol{A}$ 而引起的衍射花样的变化是阿哈朗诺夫和玻姆首先发现的。目前，阿哈朗诺夫 - 玻姆效应已被许多实验验证。阿哈朗诺夫 - 玻姆效应阐明了两个问题：一是量子力学中波函数的位相绝不是无关重要的。它具有可以测量的物理效果；二是电磁场的矢势和标势 A_μ 绝不是简单的仅为理论处理方便而引入的

量，它具有物理实在性。从量子力学的水平上看，描述电磁场，只用电场强度 $\boldsymbol{E}$ 和磁场强度 $\boldsymbol{B}$ 是不够的，因为在 $\boldsymbol{B}=0,\boldsymbol{E}=0$ 的区域仍然有可观测的物理效应。矢势 $\boldsymbol{A}$ 的物理效应在量子意义下是可观测的。

§6.12 贝利位相

阿哈朗诺夫-玻姆效应揭示了波函数位相的重要性。近年来，贝利(Berry)提出的贝利位相则更进一步揭示了量子力学中除动力学相因子外，还具有贝利的拓扑相因子。因此，波函数的位相和振幅一样，在量子力学中都是十分重要的。

考虑含时间的哈密顿量 $H(t)$

$$H(t)=H_0+U(t) \tag{6.12.1}$$

由于 H 显含 t，因此这不是定态，不能简单地归结为本征方程的求解问题。为解决这类问题，一般只能构造与时间有关的瞬时本征态 $|\psi_n(t)\rangle$ 和瞬时本征值 $E_n(t)$，因为固定了一个瞬时 t 后，这就自然变成本征值问题了。令 $|\psi_n(t)\rangle$ 和 $E_n(t)$ 满足

$$H(t)|\psi_n(t)\rangle=E_n(t)|\psi_n(t)\rangle \tag{6.12.2}$$

对于任何时间 t 的波函数 $|\psi(t)\rangle$，应由薛定谔方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial|\psi(t)\rangle}{\partial t}=H(t)|\psi(t)\rangle \tag{6.12.3}$$

决定。将 $|\psi(t)\rangle$ 按瞬时本征函数系 $|\psi_n(t)\rangle$ 展开

$$|\psi(t)\rangle=\sum_n b_n(t)|\psi_n(t)\rangle \tag{6.12.4}$$

后，将(6.12.4)代入(6.12.3)式得

$$\sum_n(\mathrm{i}\hbar\dot{b}_n(t)|\psi_n(t)\rangle+\mathrm{i}\hbar b_n(t)|\dot{\psi}_n(t)\rangle)=\sum_n b_n(t)E_n(t)\psi_n(t) \tag{6.12.5}$$

定义

$$b_n(t) = c_n(t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_i}^{t} E_n(t')\mathrm{d}t'\right) \tag{6.12.6}$$

以便将和能量有关的动力学相因子分离出来，由(6.12.5)和(6.12.6)式得 $c_n(t)$ 满足的演化方程是

$$\dot{c}_n(t) = -\sum_m c_m(t)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_i}^{t}\mathrm{d}t'(E_m(t') - E_n(t'))\right] \times \langle\psi_n(t)/\dot{\psi}_m(t)\rangle \tag{6.12.7}$$

由归一条件

$$\langle\psi_n(t)|\psi_n(t)\rangle = 1 \tag{6.12.8}$$

得

$$0 = \langle\psi_n(t)|\dot{\psi}_n(t)\rangle + \langle\dot{\psi}_n(t)|\psi_n(t)\rangle = 2\mathrm{Re}\langle\psi_n(t)|\dot{\psi}_n(t)\rangle \tag{6.12.9}$$

因此它只是个纯虚数，用和(5.1.20)式相同的讨论，它只说明在瞬时本征态的定义中存在一个任意位相。如果略去这个位相，就相当于在(6.12.7)式的求和中略去 $m = n$ 的项。当然这个位相是重要的，我们以后还会作专门讨论。现在先略去这个位相，(6.12.7)式变为

$$\dot{c}_n(t) = -\sum_{m\neq n} C_m(t)\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_i}^{t}\mathrm{d}t'(E_m(t') - E_n(t')\right] \times \langle\psi_n(t)|\dot{\psi}_m(t)\rangle \tag{6.12.10}$$

另一方面，在(6.12.2)式两边对时间微商后可得

$$\dot{U}(t)|\psi_m(t)> + H(t)|\dot{\psi}_m(t)\rangle = \dot{E}_m(t)|\psi_m(t)\rangle + E_m(t)|\dot{\psi}_m(t)\rangle \tag{6.12.11}$$

于是有

$$\langle\psi_n(t)|\dot{\psi}_m(t)\rangle = \frac{\langle\psi_n(t)|\dot{U}(t)|\psi_m(t)\rangle}{E_m(t)-E_n(t)}, \quad m\neq n$$

$$(6.12.12)$$

以及

$$\dot{c}_n(t) = \sum_{m\neq n} c_m(t)\exp\left[\frac{-\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_i}^{t}\mathrm{d}t'(E_m(t')-E_n(t'))\right] \times \frac{\langle\psi_n(t)|\dot{U}(t)|\psi_m(t)\rangle}{E_n(t)-E_m(t)} \quad (6.12.13)$$

方程(6.12.13)可以用逐步迭代的方法求解

$$c_n(t) = c_n(t_i) + \sum_{m\neq n} c_m(t_i)\int_{t_i}^{t}\mathrm{d}t'\exp[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_i}^{t'}\mathrm{d}t''(E_m(t'')-E_n(t'')) \times \frac{\langle\psi_n(t')|\dot{U}(t')|\psi_m(t')\rangle}{E_n(t')-E_m(t')} + \cdots \quad (6.12.14)$$

这个展开式在$T\cdot\Delta E\gg 1$时(T是$V(t)$的时间标度),近似地有解

$$c_n(t)\approx c_n(t_i)[1+O(\exp(-T\Delta E))] \quad (6.12.15)$$

因此若体系在时刻t_i处在瞬时本征态$|\psi_l(t_i)\rangle$中,即$c_n(t_i)=\delta_{ln}$,则在后一个时刻t,体系将处在态

$$|\psi_l(t)\rangle\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_i}^{t}\mathrm{d}t'E_l(t')\right) \quad (6.12.16)$$

这个态是同样的瞬时本征态,但乘上一个动力学相因子。这个结果称为绝热定理,它在T足够大,使得H随时间变化的时间标度远大于量子力学本征振荡周期时成立。

现在讨论在上述计算中,除动力学位相外,在(6.12.10)式被略去的另一个位相。

考虑一般情况下的哈密顿量H,设H依赖于k个与时间有关的参数R_i

$$H = H(R_i(t)) \quad (i=1,2,\cdots,k) \quad (6.12.17)$$

如果是个变化的磁场，$R_i(i=1,2,3)$ 就是矢势$\boldsymbol{A}$。设参数 $R_i(t)$ 的时间变化率远慢于 $\Delta E_n(t)$，满足绝热定理的条件。体系在初始时刻 t_1 时处在瞬时本征态 $\psi_n(\boldsymbol{x},t_1)$，按绝热定理，在时刻 t_2，除相因子外，体系差不多处在瞬时本征态 $\psi_n(\boldsymbol{x},t_2)$。现在仔细考虑原来被略去的相因子。薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\phi(\boldsymbol{x},t)}{\partial t}=H(R_i(t))\phi(\boldsymbol{x},t) \tag{6.12.18}$$

定义

$$\phi(\boldsymbol{x},t)\approx\psi_n(\boldsymbol{x},t)\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_1}^{t}\mathrm{d}t'E_n(t')\right)a_n(t) \tag{6.12.19}$$

代入(6.12.18)式，利用 $\psi_n(\boldsymbol{x},t)$ 是 H 的瞬时本征态得

$$\mathrm{i}\hbar[\dot{\psi}_n(\boldsymbol{x},t)a_n+\psi_n(\boldsymbol{x},t)\dot{a}_n]=0 \tag{6.12.20}$$

由归一条件

$$\langle\psi_n(\boldsymbol{x},t)|\psi_n(\boldsymbol{x},t)\rangle=\langle\phi(\boldsymbol{x},t)|\phi(\boldsymbol{x},t)\rangle=1 \tag{6.12.21}$$

得

$$a_n(t)\dot{a}_n^*(t)+a_n^*(t)\dot{a}_n(t)=0 \tag{6.12.22}$$

这意味着 $a_n(t)$ 只能是个简单的位相因子

$$a_n(t)=\exp\mathrm{i}\gamma_n(t) \tag{6.12.23}$$

代入(6.12.20)式后得

$$\dot{\gamma}_n(t)=\mathrm{i}\int d^3x\psi_n^*(\boldsymbol{x},t)\,\dot{\psi}_n(\boldsymbol{x},t) \tag{6.12.24}$$

由于 ψ_n 的时间依赖关系只是通过参数 $R_i(t)$ 得来，若 R_i 与时间无关，是常数时，ψ_n 也与时间无关，因此可将 $\psi_n(\boldsymbol{x},t)$ 写成 $\psi_n(\boldsymbol{x},t)\equiv\psi_n(\boldsymbol{x},R_i(t))$，而将(6.12.24)式改为

$$\dot{\gamma}_n(t) = \mathrm{i}\int \mathrm{d}^3 x \sum_i \psi_n^*(\boldsymbol{x}, R_i(t)) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R_i} \psi_n(\boldsymbol{x}, R_i(t)) \dot{R}_i(t)$$

(6.12.25)

将$\boldsymbol{R}(t)$写成一个列矩阵

$$\boldsymbol{R}(t) = \begin{pmatrix} R_1(t) \\ R_2(t) \\ \vdots \\ R_k(t) \end{pmatrix},$$

(6.12.25) 可写成

$$\dot{\gamma}_n(t) = \mathrm{i}\langle n, \boldsymbol{R}(t) | \nabla_R | n, \boldsymbol{R}(t) \rangle \dot{\boldsymbol{R}}(t) \qquad (6.12.26)$$

必须指出，过去长期以来，人们只注意(6.12.16)式的动力学位相，而往往把另一个位相γ_n略去，认为只须重新定义本征态$|n, \boldsymbol{R}(t)\rangle$后，就可以把这个位相吸收进去而不引起其他影响，这实际上只是一种误解。1984年，贝利证实这个位相是个可观测量：当时间的演化将参数$\boldsymbol{R}$带回到它原来的出发点时，即当

$$\boldsymbol{R}(t_2) = \boldsymbol{R}(t_1) \qquad (6.12.27)$$

时，态矢量$|n, \boldsymbol{R}(t_2)\rangle$将和$|n, \boldsymbol{R}(t_1)\rangle$相干。而闭合回路的位相

$$\gamma_n = \mathrm{i}\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{d}t\, \dot{\boldsymbol{R}}(t) \langle n, \boldsymbol{R}(t) | \nabla_R n, \boldsymbol{R}_n(t) \rangle$$
$$= \mathrm{i} \oint \mathrm{d}\boldsymbol{R} \langle n, \boldsymbol{R}(t) | \nabla_R n, \boldsymbol{R}(t) \rangle \qquad (6.12.28)$$

称为贝利位相，是个可观测量。为进一步阐明γ_n的物理意义，记

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) = \mathrm{i}\langle n, \boldsymbol{R} | \nabla_R n, \boldsymbol{R}(t) \rangle \qquad (6.12.29)$$

则

$$\gamma_n = \oint \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \mathrm{d}\boldsymbol{R} \qquad (6.12.30)$$

这实际上是个矢势的通量。若重新定义态矢量的位相为

$$|n,\boldsymbol{R}\rangle \rightarrow \exp i\phi(\boldsymbol{R})|n,\boldsymbol{R}\rangle \tag{6.12.31}$$

则

$$\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \rightarrow \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) - \nabla_R\phi(\boldsymbol{R}) \tag{6.12.32}$$

(6.12.32)式相当于一个规范变换。一个可观测量并不依赖于规范的选取，实际上，这时有

$$\gamma_n = \oint \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})\mathrm{d}\,\boldsymbol{R} = \int \mathrm{d}\,\boldsymbol{S}(\nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})) \rightarrow \int \mathrm{d}\,\boldsymbol{S}\nabla \times (\boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) - \nabla_R\phi(\boldsymbol{R})) = \int \mathrm{d}S\ \nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R}) \tag{6.12.33}$$

γ_n 确实不变。这说明贝利位相 γ_n 确实是个可观测量。而 γ_n 实际上是场$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R}) = \nabla_R \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{R})$ 的通量。在有场源存在时，场$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{R})$ 具有非平庸的结构，而贝利位相就是这些源的通量。对比本节和上一节可以看出，贝利位相给出了阿哈朗诺夫 - 玻姆效应更一般的形式，它不局限于电磁场。

* § 6.13　真空的能量和卡什米效应

本章已经对在量子力学中电磁场的许多性质作了阐明，讨论了带电粒子在电磁场中运动时出现的朗道能级、阿哈朗诺夫 - 玻姆效应、贝利位相、塞曼效应等许多重要的物理现象。在本节中我们还要从量子力学出发，探讨一下电磁场本身，指出一些用经典的电磁理论根本无法理解的性质：即电磁场的真空具有能量，而且这个真空能量会导致一些可观测的物理效应。

考虑一个辐射的电磁场。按照普朗克和爱因斯坦处理黑体辐射时的观念，辐射场可以看成是光子气。而光子气可以看成是由辐射源的简谐振动，振子在不同的能级中的跃迁产生的。辐射场的哈密顿算符是

$$H = \int \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \hbar\, \omega_k \left(a_{k\lambda}^{+} a_{k\lambda} + \frac{1}{2} \right) \qquad (6.13.1)$$

λ 表示光子的两个不同的偏振方向。光子的真空态 $|0\rangle$ 显然由 $a_{k\lambda}^{+}\, a_{k\lambda}|0\rangle = 0$ 决定，因此辐射场的真空能量是

$$H|0\rangle = \int \frac{\mathrm{d}^3 k}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} \frac{1}{2} \hbar\, \omega_k |0\rangle \to \infty \qquad (6.13.2)$$

由于每个振动模式都有零点能 $\frac{1}{2}\hbar\,\omega_k$ 存在，因此积分后整个场的零点能即真空能量是发散的。这个结果在经典电磁理论中当然是没有的。严格说来，要处理这个发散问题，需要将辐射场量子化后，用量子场论中的重整化方法。我们这里不来详细讨论这些问题，而只准备讨论一个由于存在这种真空能量而带来的可以直接从实验观测的物理结果 —— 卡什米(Casimir)效应。

想象将一对距离为 a 的平行板电容器放在辐射电磁场中，只考虑那些满足在平行板的表面上的电场强度 $E_{/\!/}$ 为零的边界条件下的振动模式。选垂直于平行板表面的方向为 z 方向，则在这个方向上传播的波长是从 0 到 $2a$。由于每一个允许的振动模式都有一个零点能 $\frac{1}{2}\hbar\,\omega_k$，因此两个平面间的总能量为

$$U(a) = \sum_{k\lambda} \frac{1}{2} \hbar\, \omega_k \qquad (6.13.3)$$

若增大两个平行板之间的距离，所容许的振动模式增多，$U(a)$ 将随 a 的增大而增大。同样若减小两板之间的距离，则能量也将减少。因此平行板电容器之间将由于真空能量的存在而存在一种吸引力：

$$F = -\frac{\partial E(a)}{\partial a} \qquad (6.13.4)$$

我们可以通过实验上测量这种力而证实存在真空能量。

现在来定量计算这种力的大小。在 x, y 方向的波数 k_x, k_y 没有

限制，从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 连续变化，它相应的态密度是 $A\int\frac{\mathrm{d}^2k}{(2\pi)^2}$，$A$ 是平行板的面积。在 z 方向，由边界条件 $\boldsymbol{E}(o)=\boldsymbol{E}(\boldsymbol{a})=0$，有

$$E\propto\sin_{k_z}z,\quad k_z=\frac{n\pi}{a},(n=1,2,\cdots)\qquad(6.13.5)$$

振动频率是

$$\omega_k=c\sqrt{k_x{}^2+k_y{}^2+\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2}=c|\boldsymbol{k}|\qquad(6.13.6)$$

零点运动的总能量是

$$U(a)=2\sum_{n=1}^{\infty}A\int\frac{\mathrm{d}^2k}{(2\pi)^2}\frac{1}{2}\hbar\,\omega_k=\frac{2\hbar c}{(2\pi)^2}A\sum_{n=1}^{\infty}\int\frac{|\boldsymbol{k}|\mathrm{d}^2k}{2}\qquad(6.13.7)$$

(6.13.7) 式中的 2 表示对于每个振动模式有两个垂直的偏振方向。定义 $k=\sqrt{k_x{}^2+k_y{}^2}$，有 $k\mathrm{d}k=\omega\mathrm{d}\omega$，(6.13.9) 式为

$$U(a)=A\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\hbar c}{2\pi}\int_{\frac{n\pi}{a}}^{\infty}\omega^2\mathrm{d}\omega\qquad(6.13.8)$$

$U(a)$ 是个发散的积分。为得出收敛的结果，在被积函数乘上切断因子 $\mathrm{e}^{-\varepsilon\omega}$ 再作积分，得

$$\begin{aligned}E(a)&=\frac{\hbar cA}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\int_{\frac{n\pi}{a}}^{\infty}\omega^2\mathrm{e}^{-\varepsilon\omega}\mathrm{d}\omega\\&=\frac{\hbar cA}{2\pi}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\sum_{n=1}^{\infty}\int_{\frac{n\pi}{a}}^{\infty}\mathrm{e}^{-\varepsilon\omega}\mathrm{d}\omega\\&=\frac{\hbar cA}{2\pi}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{\varepsilon}\exp\left(-\frac{n\pi\varepsilon}{a}\right)\end{aligned}\qquad(6.13.9)$$

完成上式的求和后，得

$$E(a)=\frac{\hbar cA}{2\pi}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\pi\varepsilon}{a}}}-1\right)\qquad(6.13.10)$$

现在来计算当 ε 很小的极限下上式的结果。利用展开式

$$\frac{1}{1-\mathrm{e}^{t}}=-\sum_{n=0}^{\infty}B_{n}\frac{t^{n-1}}{n\,!} \tag{6.13.11}$$

式中 B_n 是伯努利(Bernoulli) 数。单位面积的能量是

$$\begin{aligned}\frac{1}{A}U(a)&=-\frac{\hbar c}{2\pi}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\frac{1}{\varepsilon}\left[1+\sum_{n=0}^{\infty}B_n\frac{\left(-\frac{\pi\varepsilon}{a}\right)^{n-1}}{n!}\right]\\&=\frac{-\hbar c}{2\pi}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\varepsilon^2}\left[\frac{1}{\varepsilon}-B_0\frac{a}{\pi\varepsilon^2}+B_1\frac{1}{\varepsilon}-B_2\frac{\pi}{2a}\right.\\&\quad\left.+B_3\frac{\pi^2\varepsilon}{6a^2}-B_4\frac{\pi^3\varepsilon^2}{24a^3}+\cdots\right]\\&=\hbar c\left[3B_0\frac{a}{\pi^2\varepsilon^4}-(1+B_1)\frac{1}{\pi\varepsilon^3}+B_4\frac{\pi^2}{24a^3}+\cdots\right]\end{aligned} \tag{6.13.12}$$

可以证明，切断因子并不影响力的计算。为说明这个问题，想象把这个平行板放在另一个距离为 $2L$ 的平行板电容器中，如图6.13.1，定义

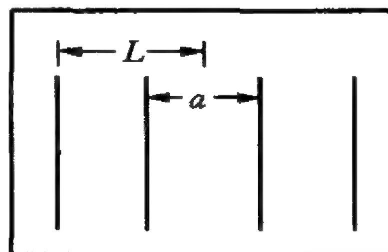


图 6.13.1 两平行板电容器的套装示意图

$$\begin{cases}C_0=\dfrac{3B}{\pi^2\varepsilon^4}\\C_1=-\dfrac{1+B_1}{\pi\varepsilon^3}\\C_2=B_4\dfrac{\pi^2}{24}\end{cases} \tag{6.3.13}$$

于是有

$$\frac{1}{A}U(a)=\hbar c\left\{2\left[C_0\left(L-\frac{a}{2}\right)+C_1+\frac{C_2}{\left(L-\frac{a}{2}\right)^3}\right]\right.$$
$$\left.+C_0a+C_1+\frac{C_2}{a^3}\right\}$$

$$= \hbar c\left[2C_0L + 3C_1 + C_2\left(\frac{1}{a^3} + \frac{2}{\left(L - \frac{a}{2}\right)^3}\right)\right] \quad (6.3.14)$$

当 $L \to \infty$ 时,

$$\frac{U(a)}{\hbar cA} = \text{const} + \frac{C_2}{a^3} \quad (6.3,15)$$

$$F = -\frac{\partial U(a)}{\partial a} = \frac{3\hbar cAC_2}{a^4} \quad (6.3.16)$$

注意 $B_4 = \frac{1}{30}$,最后得出

$$F = -\frac{\pi^2 \hbar cA}{240a^4} \quad (6.3.17)$$

这个结果与切断因子无关。事实上,切断因子的依赖关系只影响整个能量标度,上面的计算手续类似于量子场论中的重整化和正规化手续,目的在消除发散。(6.3.17) 式中的负号表示吸引力。平行板电容器在辐射场真空态中存在吸引力的现象称为卡什米效应。卡什米能量和卡什米力都已被实验证实。

本章小结

1. 电子具有自旋。电子自旋算符$\boldsymbol{S} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}$,满足对易关系:

$$\boldsymbol{S} \times \boldsymbol{S} = \mathrm{i}\hbar\boldsymbol{S}, \qquad \boldsymbol{\sigma} \times \boldsymbol{\sigma} = 2\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma},$$

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \frac{\hbar^2}{4}, \qquad \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1。$$

$\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}。$$

2. $\hat{S}_z$ 的本征函数在 S_z 表象中是 $\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$,两电子体系的自旋函数有单态,它的总自旋 $S = 0$,是反对称态;还有三重态,它的总自旋 S

$= 1$，是对称态。

3. 一个带电为 e 的粒子在电磁场中的哈密顿量是

$$H = \frac{1}{2m}(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2 + e\phi$$

电子的泡利方程是

$$H\psi = \left[\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} + \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 - e\phi + U + \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\right]\psi。$$

4. 带电粒子在电磁场中运动是量子力学的一个重要课题。朗道能级、塞曼效应、阿哈朗诺夫-玻姆效应、贝利位相、卡什米效应等量子力学的理论结果都已被实验证实。

5. 两个角动量之和 $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2$ 仍为角动量。由 $J_1^2, J_2^2, J_{1z}, J_{2z}$ 四个两两相互对易的算符，其共同本征函数系构成的表象是无耦合表象，基矢是 $|j_1, m_1, j_2, m_2\rangle$。由 J_1^2, J_2^2, J^2, J_z 四个算符的共同本征函数构成的表象是耦合表象，基矢是 $|j_1, j_2, j, m\rangle$，两个表象之间的变换系数是克莱布希-高登系数，满足

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1} |j_1, m_1, j_2, m - m_1\rangle\langle j_1, m_1, j_2, m - m_1|j_1, j_2, j, m\rangle$$

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \cdots, |j_1 - j_2|$$

$$m = m_1 + m_2。$$

习　　题

6.1. 如果 ψ_m 是 L_z 的本征态，满足本征方程 $L_z\psi_m = m\hbar\psi_m$，现在将 z 轴转一个角度 θ，变成 z' 轴，求证：

$$\langle L_{z'}\rangle = m\hbar\cos\theta$$

6.2. 求自旋角动量在任意方向 $\boldsymbol{n}$（方向余弦是 $\cos\alpha, \cos\beta, \cos\gamma$）的投影 $S_n = S_x\cos\alpha + S_y\cos\beta + S_z\cos\gamma$ 的本征值和本征函数。

6.3. 求下列状态中算符 J^2, J_z（$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$）的本征值：

(i) $\psi_1 = \chi_{\frac{1}{2}}(S_z)Y_{11}(\theta,\varphi)$

(ii) $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\sqrt{2}\chi_{\frac{1}{2}}(S_z)Y_{10}(\theta,\varphi) + \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)Y_{11}(\theta,\varphi)\}$

(iii) $\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\{\sqrt{2}\chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)Y_{10}(\theta,\varphi) + \chi_{\frac{1}{2}}(S_z)Y_{1-1}(\theta,\varphi)\}$

(iv) $\psi_4 = \chi_{-\frac{1}{2}}(S_z)Y_{1-1}(\theta,\varphi)$。

6.4. 对自旋态 $\chi_{\frac{1}{2}}(S_z) = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$，求$\langle(\Delta S_x)^2\rangle \cdot \langle(\Delta S_y)^2\rangle$。

6.5. 设$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{J}_1 + \boldsymbol{J}_2$，求证

(i) $\langle j'm'|J_{1z}|jm\rangle = \langle j'm|J_{1z}|jm\rangle$，即 J_{1z} 的矩阵对于量子数 m 是对角化的；

(ii) $\langle j'm'|J_{1\pm}|jm\rangle = \langle j'm \pm 1|J_{1\pm}|jm\rangle\delta_{m'm\pm1}$

(iii) 当 $|j' - j| > 1$ 时，$\langle j'm'|\boldsymbol{J}_1|jm\rangle = 0$。

6.6. 对于两个自旋为 1/2 的粒子组成的体系，令

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2, \boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{r}}{r}(\boldsymbol{r}\text{ 方向上的单位矢量})$$

取$\hbar = 1$，定义张量算符

$$S_{12} = 3(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{n})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{n}) - \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$$

(i) 证明$(S_{12})^2 = 4S^2 - 2S_{12}$，$\boldsymbol{S}$是总自旋。再进而证明 S_{12} 的任意正整数次幂均可表示为 S_{12} 和 S^2 的线性组合。

(ii) 求 S_{12} 的本征值。

(iii) 令$\boldsymbol{n}$ 机会均等地经历各种方向，求 S_{12} 的平均值。

6.7. 对于两个自旋 1/2 的粒子组成的体系，证明张量算符

$$S_{12} = \frac{3}{r^2}(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}_2 \cdot \boldsymbol{r}) - \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$$

和 S^2 及$\boldsymbol{J}$ 对易。$\boldsymbol{S}$ 为总自旋，$\boldsymbol{J}$ 是总角动量，$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{S} - \boldsymbol{l}$，$\boldsymbol{l}$ 是体系的轨道角动量，在质心坐标系中，$\boldsymbol{l}$ 的算符形式是

$$\boldsymbol{l} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar\boldsymbol{r} \times \nabla, \qquad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$$

6.8. 一个由两个自旋为 1/2 的非全同粒子组成的体系。已知粒子 1 处在 $S_{1z} = \frac{1}{2}$ 的本征态，粒子 2 处在$S_{2x} = \frac{1}{2}$ 的本征态，取$\hbar = 1$，求体系总自旋 S^2 的可能值及相应的几率。

6.9. 考虑三个自旋为 1/2 的非全同粒子组成的体系。体系的哈密顿量是

$$H = A\boldsymbol{S}_1 \cdot \boldsymbol{S}_2 + B(\boldsymbol{S}_1 + \boldsymbol{S}_2) \cdot \boldsymbol{S}_3$$

A,B 为实常数，试找出体系的守恒量，并确定体系的能级和简并度（取$\hbar = 1$ 为单位）。

6.10. 氘是质子和中子的束缚态，其总角动量 $J = 1$。现已知它主要是由 $S(l = 0)$ 态组成并且有很少的 $D(l = 2)$ 态参与进来：

(i) 解释为什么 P 态不能参与？

(ii) 解释为什么 G 态不能参与？

(iii) 计算 n-p 体系（总角动量 $J=1$）处在纯 D 态时的磁矩。假设 n 和 p 自旋耦合形成总自旋$\boldsymbol{S}$，然后总自旋再与轨道角动量$\boldsymbol{l}$ 耦合形成总 角动量 $\boldsymbol{J}$，用核磁子表示你的结果。已知质子和中子的磁矩分别是 2.79 和 -1.91 核磁子。

6.11. 一个 π^- 介子（赝标粒子，自旋为零，奇宇称）最初被束缚在氘核周围，并处在最低库仑能态上。它被氘核（一质子和一中子处在$^3S_1$ 态中）俘获，并使氘核转变为一对中子



$$\pi^- + d \rightarrow n + n$$

(i) 中子对的轨道角动量和总自旋角动量是多少？

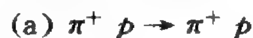
(ii) 发现两个中子的自旋均与氘核的自旋相反的几率是多少？

(iii) 如果氘核的自旋在最初全部指向$\hat{\boldsymbol{R}}$ 方向，发现自旋反向的中子的发射几率（单位立体角）的角分布是多少？

6.12. 在$\boldsymbol{J}=\boldsymbol{J}_1+\boldsymbol{J}_2, m=m_1+m_2$ 的态中

(i) 若 $j_1=1, j_2=\frac{1}{2}, j=\frac{3}{2}, m=\frac{1}{2}$，求克莱布希 - 高登系数

(ii) 考虑下列反应：



(a) $\pi^+ p \rightarrow \pi^+ p$



(b) $\pi^- p \rightarrow \pi^- p$



(c) $\pi^- p \rightarrow \pi^0 n$

这些同位旋守恒的反应能在同位旋 $I=3/2$ 的 Δ 共振态或在 $I=1/2$ 的 N^* 共振态中产生，试分别就对应于 Δ 共振和 N^* 共振的能量计算截面比 $\sigma_a:\sigma_b:\sigma_c$。在一个共振能处可忽略其他同位旋态产生的影响，$\pi$ 介子的同位旋是 $I=1$ 态，核子的同位旋是 $I=1/2$ 态。

6.13. 讨论一个中性粒子，它的内禀角动量是 $\sqrt{S(S+1)}$，其中 $S=\hbar/2$，即它是一个自旋为1/2的粒子。假设这粒子有一磁矩$\boldsymbol{M}=\gamma\boldsymbol{S}$，$\gamma$是一个常数。这个粒子的量子态可用自旋空间描述。它的基矢是 S_z 的两个本征态 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$，分别代表其自旋方向平行和反平行于 z 轴，即有

$$S_z|+\rangle=\frac{\hbar}{2}|+\rangle, \quad S_z|-\rangle=-\frac{\hbar}{2}|-\rangle$$

在 $t=0$ 时，体系状态是 $|\psi\rangle(t=0)=|+\rangle$。这一粒子沿 y 轴运动，通过一沿 y 轴方向的均匀磁场$\boldsymbol{B}=B_0\hat{y}$。

(i) 求 $|\psi\rangle(t)$，用 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 来表示。

(ii) $\langle S_x \rangle$, $\langle S_y \rangle$, $\langle S_z \rangle$ 作为时间函数的表达式。

6.14. 两个自旋为 1/2 带等量异号电荷的粒子组成一个复合体系。两粒子的自旋分别是 $\boldsymbol{s}_1$ 和 $\boldsymbol{s}_2$，自旋－自旋相互作用能是 ΔE，体系放在均匀磁场 $\boldsymbol{H} = H\hat{z}$ 中，自旋相互作用的哈密顿量是

$$H = (\Delta E/4)(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2) - (\boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2)\boldsymbol{H}$$

式中 $\boldsymbol{\mu}_i = g_i \mu_0 \boldsymbol{s}_i$ 是第 i 个粒子的磁矩。当用算符 $\boldsymbol{\sigma}_i = 2\boldsymbol{s}_i$ 的 z 分量的本征态来表示时，体系的四个状态的自旋波函数是：$\psi_1 = \alpha_1\alpha_2$，$\psi_2 = S\beta_1\alpha_2 + C\alpha_1\beta_2$，$\psi_3 = C\beta_1\alpha_2 - S\alpha_1\beta_2$，$\psi_4 = \beta_1\beta_2$ 其中 $(\sigma_z)_i\alpha_i = \alpha_i$，$(\sigma_z)_i\beta_i = -\beta_i$，$S = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(1 - \dfrac{x}{\sqrt{1+x^2}}\right)^{\frac{1}{2}}$，$C = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \dfrac{x}{\sqrt{1+x^2}}\right)^{1/2}$，$\chi = \mu_0 H(g_2 - g_1)/\Delta E$

(i) 求每个波函数 ψ_i 相应的能量本征值，并分别讨论两种极限情况 $\mu_0 H/\Delta E \gg 1$ 和 $\mu_0 H/\Delta E \ll 1$；

(ii) 假定初态 $\psi(0)$ 中粒子 1 沿 z 方向极化，而粒子 2 是非极化的，求粒子 1 的极化与时间的依赖关系 $P_{1z}(t) \equiv \langle \psi(t) | \sigma_{1z} | \psi(t) \rangle$，再分别讨论 $\mu_0 H/\Delta E \ll 1$ 和 $\mu_0 H/\Delta E \gg 1$ 两种极限情况。

6.15. 用柱坐标系，取磁场方向沿 z 轴方向，矢势 $A_\varphi = \dfrac{1}{2}B\rho$，$A_\rho = A_z = 0$，求均匀磁场中带电粒子的本征能量。

6.16. 带电粒子在均匀磁场和三维谐振子势场 $U(r) = \dfrac{1}{2}m_e\omega_0^2 r^2$ 中运动，求粒子的能谱。

6.17. 自旋为 1/2 的粒子，在均匀磁场中运动。磁场的绝对值不变。但各个分量随时间变化，满足

$$B_x = B\sin\theta\cos\omega t,\ B_y = B\sin\theta\sin\omega t,\ B_z = B\cos\theta$$

设 $t = 0$ 时自旋在磁场方向上的分量等于 $\dfrac{1}{2}$，求在时刻 t 粒子跃迁到自旋在磁场方向上的分量等于 $-\dfrac{1}{2}$ 的态中的几率？

6.18. 考虑一个无穷长的螺线管，其中通有电流 I。结果在螺线管内产生了一个均匀恒定的磁场。在螺线管外的区域中有一电荷为 e，质量为 m 的粒子运动。当 $I = 0$ 时，设这个粒子的薛定谔方程的解是 $\psi_0(\boldsymbol{x}, t) = e^{iE_0 t}\psi_0(\boldsymbol{x})$

(i) 当 $I \neq 0$ 时，写出并求解螺线管区外的薛定谔方程。

(ii) 将螺线管放入显示阿哈朗诺夫－玻姆效应的双缝衍射区中。设两缝间的间距 d 远大于螺线管直径。计算由于 $I\neq 0$ 的螺线管存在而使衍射图象在屏上产生的移动 ΔS

6.19. 一个无自旋的质量为 m，带电为 q 的粒子被束缚在一个半径为 R 的圆周上运动，分别就下述各种情况求允许的能级(可以准确到一个公共的附加常数)：

(i) 粒子的运动是非相对论的；

(ii) 在与圆面垂直的方向上有一均匀的磁场 $\boldsymbol{B}$；

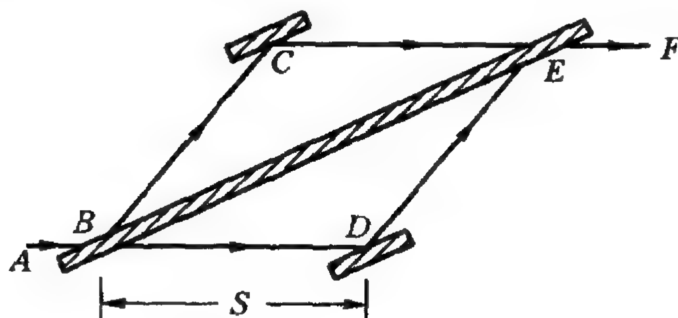
(iii) 同样的磁通量穿过圆面，但它现在被包在一个半径 $b(b<R)$ 的螺线管内；

(iv) 在圆面上有一极强的电场 $\boldsymbol{E}$ 存在($q|\boldsymbol{E}|\gg \hbar^2/mR^3$)；

(v) 没有 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{B}$，但粒子的运动是极端相对论的；

(vi) 圆现在被一等周长但一半面积的椭圆所代替。

6.20. 核反应堆中出来的低能中子已被用来检验重力导致的量子干涉。如图所示，从 A 入射的中子经过两等长路径 $ABCEF$ 和 $ABDEF$，并在 E 处发生干涉效应。使中子偏转的三块平行的原板是从一块单晶上切下的。为改变引力势能的效应，整个系统可绕 ABD 轴转动。如果 φ 是转动角(当路径 $ABCEF$ 在水平面时，取 $\varphi=0$)



题 6.20 图

(i) 证明由于引力效应在 E 处的位相差可以表示成 $\beta=q\sin\varphi$，其中 $q=k\lambda s^2\sin 2\theta$，$\lambda$ 是中子波长，k 是依赖于中子质量 M、引力加速度 g、普朗克常数 h 和数值因子的适当常数。试确定 k。假定引力势差远小于中子动能。

(ii) 实验中所用的中子波长为 0.145nm 中子的相应动能是多少电子伏？

(iii) 如果 $S = 4\text{cm}, \theta = 22.5°, \lambda = 0.145\text{nm}$，当 φ 从 $-90°$ 变到 $+90°$ 时在 F 处的中子探测器中应出现多少次极大？已知中子质量等于 $939\text{MeV}/c^2$，$\hbar c = 1.97 \times 10^{-11}\text{MeV} \cdot \text{cm}$。

6.21. 电子和正电子靠库仑吸引力束缚在一起构成一个类氢的体系。在外磁场上它的哈密顿量(对 $L = 0$ 态) 近似为

$$H = H_0 + A\,\boldsymbol{S}_E \cdot \boldsymbol{S}_p + \frac{eB}{mc}(S_{Ez} - S_{pz})$$

A, e, m, c 是实正数，$\boldsymbol{B} = B\hat{z}$，$\boldsymbol{S}_E, \boldsymbol{S}_p$ 分别是电子和正电子的自旋算符。H_0 包含电子动能、正电子动能及电子 - 正电子间的库仑能。对自旋相互作用 $H - H_0$ 用一级微扰论计算 H_0 的四度简并基态的能量分裂。画出这四个态的能量对外磁场 B 的关系图(保持 A 是常数)。

第七章　散射理论

前面几章主要讨论了薛定谔方程中的束缚态问题，特别是微扰理论：必须要求微扰 H' 在无微扰表象中的矩阵元 H'_{mn} 的绝对值远小于无微扰表象中相应的能级间隔 $|E_m^0 - E_n^0|$，以保证微扰级数收敛。而对于能量连续的散射态，能级间隔趋于零，因此一般说来，不能用第五章中的方法处理。

但是，另一方面，微观粒子之间的散射或称碰撞过程的研究，对于了解许多物理现象十分重要。例如，许多复合粒子的内部结构、电荷分布等，就是通过散射实验给出的。核子、介子的夸克结构，由于目前在实验上还未找到自由夸克，也只能通过散射实验间接地予以论证。近年来的高能重离子碰撞之所以能引起巨大的关注，也是因为人们相信，有可能由此得出夸克－胶子等离子态。至于高能宇宙线、气体放电、原子－分子物理的研究，散射过程更占着重要地位。建立一套散射理论无论从实验上看，还是从使理论更加完整的角度上看，都是完全必要的。

散射过程最主要的特点是散射粒子的波函数，一般说来，在无穷远处并不为零。而且，入射粒子的能量通常是给定的。散射粒子在无穷远处的波函数不为零，能谱连续。散射过程中最感兴趣的物理结果是粒子被散射后，散射到各个不同方向，各个不同的立体角的几率。在下一节中将看到，这些物理结果可以用微分散射截面以及总散射截面描述。在本章中，我们将分别就弹性散射和非弹性散射两种不同情况，按入射粒子是高能粒子还是低能粒子，分别建立各种不同的散射理论。我们还将逐步介绍适用于各种不同情况的处理散射过程的近似方法，包括分波法、格林函数法和玻恩近似、S 矩阵、T 矩阵和形式散射微扰理论、光学势、扭曲波近似等等。

§7.1　散射问题的一般描述

在经典力学中，弹性散射是按照粒子在散射过程中，同时满足动量守恒和能量守恒来定义的。在量子力学中，一般说来，除非完全略去粒子之间的相互作用能，否则，动量将不守恒。这是因为动量算符$\hat{p}$与势能算符$U(r)$不对易，动量不是守恒量。因此，在量子力学中，不可能按经典力学的方式定义弹性散射。

在量子力学中，如果在散射过程中两粒子之间只有动能交换，粒子内部运动状态并无改变，则这种散射过程称为**弹性散射**。如果在散射过程中粒子内部运动状态有所变化，例如激发、电离等等，则称为**非弹性散射**。本章将先讨论弹性散射问题。在最后几节再研究非弹性散射。

考虑一束入射粒子流向粒子A射来，取粒子流入射方向为z轴。A称为散射中心（如图7.1.1所示）。为讨论方便起见，假定A的质量比入射粒子大得多，由碰撞而引起的A的运动可以略去。

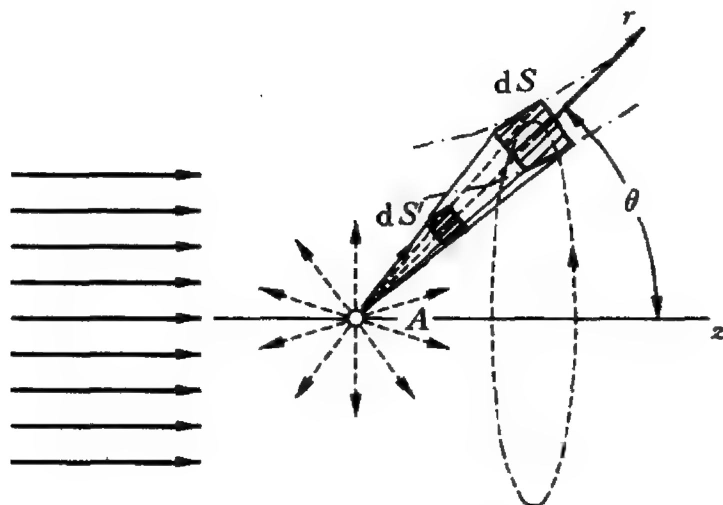


图7.1.1　粒子的散射

应该指出，散射过程是个两体问题，因为它涉及两个相互散射的粒子。对于两体问题，最好的处理方法是采用质心坐标系。因为

在质心系中，一个两体问题将被归结为一个粒子因为与质心的相互作用而被散射。另一个粒子的运动可由对称性给出。从而归结为单体问题。如果散射中心粒子 A 的质量比入射粒子大得多，可以认为质心就在 A 上。这样就使问题处理起来简单得多了。

如图 7.1.1，入射粒子受 A 的作用而偏离原来的运动方向，发生散射。图中角 θ 为散射粒子的方向与入射粒子方向间的夹角，称为**散射角**。显然，经过散射后，散射到角 θ 处立体角 $\mathrm{d}\Omega = \mathrm{d}S/r^2$ 的粒子数 $\mathrm{d}N$ 必然与入射的粒子流强度 N 及 $\mathrm{d}\Omega$ 成正比，即

$$\mathrm{d}N \propto N\mathrm{d}\Omega \tag{7.1.1}$$

(7.1.1) 式中，入射粒子流强度 N 由在单位时间内穿过垂直于入射粒子流前进方向 z 上的单位面积的粒子数表示。以 σ 表示 (7.1.1) 式中的比例系数，一般地，σ 应与描述散射粒子散射方向的角度 θ,φ 有关，即 $\sigma = \sigma(\theta,\varphi)$，因而有

$$\mathrm{d}N = \sigma(\theta,\varphi)N\mathrm{d}\Omega \tag{7.1.2}$$

$\sigma(\theta,\varphi)$ 的量纲可以由(7.1.2) 式给出，结果是

$$\begin{aligned} &[\mathrm{d}N] = \frac{1}{T},[N] = \frac{1}{L^2T} \\ &[\mathrm{d}\Omega] = \frac{[\mathrm{d}S]}{[r^2]} = \frac{[L^2]}{[L^2]} \\ &[\sigma(\theta,\varphi)] = \left[\frac{\mathrm{d}N}{N\mathrm{d}\Omega}\right] = L^2 \end{aligned} \tag{7.1.3}$$

(7.1.3) 式表示，$\sigma(\theta,\varphi)$ 具有长度平方即面积的量纲。因此 $\sigma(\theta,\varphi)$ 称为**微分散射截面**。它和入射粒子、散射粒子的性质，以及它们之间的相互作用、角度 θ,φ 等有关。它的物理意义是：一个入射粒子经散射后，散射到 θ,φ 方向单位立体角的几率。将 $\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega$ 对所有可能的方向积分，得

$$Q = \int\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sigma(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi \tag{7.1.4}$$

Q 称为总散射截面。它表示一个入射粒子被散射后，散射到任何方向的几率。如果散射中心的相互作用势对 z 轴对称，则显然 $\sigma(\theta,\varphi)$ 与角度 φ 无关，(7.1.4) 式化简为

$$Q = 2\pi\int_0^\pi \sigma(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta \tag{7.1.5}$$

由于在实验上最感兴趣的是观察散射后，散射到各个方向的粒子数或几率，因此散射理论的核心问题是如何求出微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$。为此，我们先来求微分散射截面的一般公式。

在辏力场 $U(r)$ 中，薛定谔方程是

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U(r)\psi = E\psi \tag{7.1.6}$$

引入

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2},\quad V(r) = \frac{2m}{\hbar^2}U(r) \tag{7.1.7}$$

(7.1.6) 式可改写为

$$\nabla^2\psi + [k^2 - V(r)]\psi = 0 \tag{7.1.8}$$

散射问题就是要求解薛定谔方程(7.1.8) 式，找出散射后粒子出现在(θ,φ) 方向的几率。也就是要求出满足(7.1.8) 式的波函数。但是，由于实验上测量粒子的散射几率都是在离开散射中心很远的地方，因此，散射问题中感兴趣的问题主要是 ψ 在 $r\to\infty$ 时的渐近行为。

在未受散射中心散射前，势场的作用为零。入射粒子是自由粒子，由平面波表示，取入射粒子流的方向为 z，沿 z 方向行进的入射波是

$$\psi_1 = A\mathrm{e}^{ikz} \tag{7.1.9}$$

式中 A 是振幅。粒子进入势场，经散射中心散射后，波函数会发生变化。在离散射中心足够远处，粒子间的相互作用可以忽略，$V(r)$

$\xrightarrow[r\to\infty]{} 0$。因此在 $r\to\infty$ 处，波函数将由两部分组成：一部分是仍沿 z 方向的透射波 Ae^{ikz}，另一部分是散射波。在辏力场 $V(r)$ 中，由于球对称，散射波是球面波。而且由于现在只考虑弹性散射，因此散射波的能量不变。球面散射波波矢的数值仍为 k，弹性散射过程一般只改变波矢的方向，不改变波矢的大小。记这部分散射波为 $f(\theta)\dfrac{e^{ikr}}{r}$，$f(\theta)$ 是散射角 θ 的函数，$\dfrac{e^{ikr}}{r}$ 是球面波。于是，散射后的波函数在无穷远处的渐近行为是

$$\psi \xrightarrow[r\to\infty]{} Ae^{ikz} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} = \psi_1 + \psi_2, \psi_2 = f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{7.1.10}$$

为方便起见，取 $A = 1, |\psi_1|^2 = 1$，表示单位体积中只有一个入射粒子。入射粒子的几率流密度是

$$J_z = \frac{i\hbar}{2m}\left[\psi_1\frac{\partial\psi_1^*}{\partial z} - \psi_1^*\frac{\partial\psi_1}{\partial z}\right] = \frac{\hbar k}{m}|\psi_1|^2 = v \tag{7.1.11}$$

v 是粒子的速率。它在数值上等于单位时间内穿过垂直于粒子前进方向即 z 轴上单位面积的粒子数，即入射粒子流的强度 N。

散射波的几率流密度是

$$\begin{aligned} J_r &= \frac{i\hbar}{2m}\left[\psi_2\frac{\partial\psi_2^*}{\partial r} - \psi_2^*\frac{\partial\psi_2}{\partial r}\right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m}|f(\theta)|^2\left[\frac{e^{ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right) - \frac{e^{-ikr}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{e^{ikr}}{r}\right)\right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m}|f(\theta)|^2\left(-\frac{2ik}{r^2}\right) = \frac{\hbar k}{mr^2}|f(\theta)|^2 \\ &= \frac{v}{r^2}|f(\theta)|^2 \end{aligned} \tag{7.1.12}$$

(7.1.12) 式中，J_r 表示单位时间穿过球面上单位面积的粒子数。利用(7.1.12) 式，散射粒子通过散射角 θ 处 dS 面积的粒子数是

$$dN = J_r dS = \frac{v}{r^2}|f(\theta)|^2 dS = v|f(\theta)|^2 d\Omega \tag{7.1.15}$$

比较(7.1.2)和(7.1.15)式，再注意到v在数值与N相等，最后得出

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 \tag{7.1.16}$$

$f(\theta)$ 称为散射振幅。(7.1.16) 式表明，求微分散射截面的问题归结为求$f(\theta)$，而求$f(\theta)$最后又归结为求解薛定谔方程(7.1.8)。不过在散射问题中，求解薛定谔方程比过去方便，因为我们只需要知道波函数在无穷远处的渐近行为$\psi(r \to \infty)$，并将求得的波函数在$r \to \infty$处的渐近解与(7.1.10)式对比，从而定出$f(\theta)$，就可求得微分散射截面和总散射截面，并不需要求薛定谔方程在任何区间的解$\psi(r)$。应该指出，在上面的讨论中，我们略去了透射波和散射波的干涉效应。可以证明，$r \to \infty$时干涉效应确实可以略去。

最后，为了进一步说明散射截面的概念，不妨回忆一下在经典力学中对散射问题的处理。在经典力学中，粒子在势场中的散射角θ由瞄准距离或称碰撞参数b决定。如图7.1.2，瞄准距离在b到

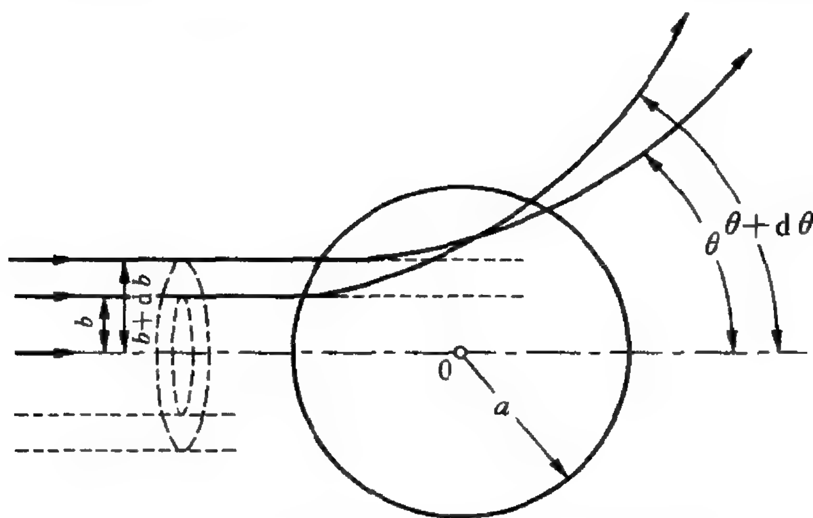


图 7.1.2　经典力学中粒子与势场的碰撞

$b + \mathrm{d}b$间的粒子，散射后被散射到散射角θ至$\theta + \mathrm{d}\theta$范围内。单位时间内通过环形面积$2\pi b\mathrm{d}b$的粒子数是$2\pi bN\mathrm{d}b$，这些粒子散射后出现在$\theta \to \theta + \mathrm{d}\theta$范围内，由(7.1.2)式，散射粒子数是

$2\pi N\sigma(\theta)\sin\theta d\theta$，于是有

$$2\pi N b db = 2\pi N\sigma(\theta)\sin\theta d\theta \tag{7.1.17}$$

$$\sigma(\theta) = b\frac{1}{\sin\theta}\frac{db}{d\theta} = b\cdot\csc\theta\frac{db}{d\theta} \tag{7.1.18}$$

总散射截面是

$$Q = 2\pi\int\sigma(\theta)\sin\theta d\theta = 2\pi\int b db = \pi b^2 \tag{7.1.19}$$

(7.1.18)和(7.1.19)式是经典力学中熟知的公式。在经典力学中，粒子有确定的轨道。这意味着 db 应该取得足够小，使得

$$db \ll a \tag{7.1.19}$$

a 表示势场有效作用半径。另一方面，粒子的角动量 $L = mvb$，于是近似地有

$$db = \frac{dL}{mv} \approx \frac{\hbar}{mv} \ll a \tag{7.1.20}$$

而粒子的德希罗意波长 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$，(7.1.20)式是

$$\lambda \ll 2\pi a \tag{7.1.21}$$

粒子的德希罗意波长必须远小于势场的作用范围，这时波动性可以忽略，散射问题近似地可以用经典方法处理。

§7.2 分 波 法

本节将介绍求辏力场中弹性散射微分截面的一种非常有效的方法 —— 分波法。辏力场中的薛定谔方程由(7.1.8)式表示。

先分析入射波。入射波 e^{ikz} 是沿 z 方向传播的平面波。e^{ikz} 是能量、动量 $\hat{p}$ 和角动量算符 z 分量 $\hat{L}_z$ 的共同本征态。动量算符的本征值是 $\hbar\boldsymbol{k}$。$\hat{L}_z$ 的本征值是 0，这可以简单地从本征函数 e^{ikz} 对 φ 角对

称，将 $\varphi \to -\varphi$ 后本征函数不变，因而 $\hat{L}_z$ 的本征函数 $e^{im\varphi}$ 对应的 $m=0$ 看出。

经辏力场作用后，由于势场 $U=U(r)$，因而动量不再守恒。粒子方向发生偏转，出现散射。表现为散射角 θ 可以不为零。但是因为势场只是 r 的函数，与角度无关，中心对称，因此守恒量是能量、L^2 和 L_z。对比入射波相应的守恒量和散射波相应的守恒量可见，关键在于守恒量从 $\boldsymbol{p}$ 变成了 L^2。e^{ikz} 是 $\hat{\boldsymbol{p}}$ 的本征函数而不是 $\hat{L}^2$ 的本征函数。如果我们将 e^{ikz} 写成许多分波的组合，而每个分波又是 L^2 的本征函数，那么经过散射后，由于各个分波的守恒量不变，它仍然是本征函数，仍然是同样的分波，只不过在势场的作用下，整个分波向前或向后移动。换句话说，散射后的各个分波与散射前的分波比较，将具有附加的相角。相角的正负视散射势是吸引还是排斥，散射后的分波是被推前还是被移后而定。又因 L^2 的本征函数是球面波，将 e^{ikz} 写成各个 L^2 本征函数的叠加，在数学上就相当于将平面波 e^{ikz} 按球面波展开。在数学物理方法中，将平面波按球面波展开的公式是

$$e^{ikz}=e^{ikr\cos\theta}=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\cos\theta) \qquad (7.2.1)$$

式中，$j_l(kr)$ 是球贝塞尔(Bessel) 函数，满足

$$j_l(kr)=\sqrt{\frac{\pi}{2kr}}J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \qquad (7.2.2)$$

$J_{l+\frac{1}{2}}(kr)$ 是贝塞尔函数。$j_l(kr)$ 在 $r\to\infty$ 处的渐近行为是

$$j_l(kr)\xrightarrow[r\to\infty]{}\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{1}{2}l\pi\right) \qquad (7.2.3)$$

现在来求解薛定谔方程(7.1.8)。关键是要求出波函数 ψ 在无穷远处的渐近行为并和(7.1.10) 式对比，以求出散射振幅 $f(\theta)$。由于(7.1.8) 式具有球对称性，它的解必然是

$$\psi(r,\theta,\varphi) = \sum_{lm} R_l(r) Y_{lm}(\theta,\varphi) \tag{7.2.4}$$

由于现在所要求的解对 z 轴对称，因而对应的量子数 $m = 0$ (7.2.4) 式简化为

$$\psi(r,\theta) = \sum_{l} R_l(r) P_l(\cos\theta) \tag{7.2.5}$$

$R_l(r)P_l(\cos\theta)$ 称为第 l 个分波。它由(7.2.1) 式中相应的第 l 个分波经势场散射而来。$R_l(r)$ 满足径向薛定谔方程

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R_l(r)}{\mathrm{d}r}\right) + \left[k^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(r) = 0 \tag{7.2.6}$$

我们没有必要严格求解方程(7.2.6) 式，因为 $f(\theta)$ 只涉及波函数在无穷远处的渐近行为。当 $r \to \infty$ 时，$V(r) \to 0$，$\frac{l(l+1)}{r^2}$ 项也可以略去。引入代换 $R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$ 以化简(7.2.6) 式中的第一项，(7.2.6) 式在 $r \to \infty$ 时的渐近形式为

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_l}{\mathrm{d}r^2} + k^2 u_l(r) = 0 \tag{7.2.7}$$

它的解是

$$u_l(r) = A'_l \sin(kr + \delta'_l) \tag{7.2.8}$$

因此有

$$R_l(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} \frac{A'_l}{r}\sin(kr + \delta'_l) = \frac{A_l \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)}{kr} \tag{7.2.9}$$

在(7.2.9) 式的最后一步，为了方便与标准形式(7.1.10) 式比较，曾令 $A'_l = \frac{A_l}{k}$，$\delta'_l = \delta_l - \frac{l\pi}{2}$，用两个新的待定常数 A_l，δ_l 代替

(7.2.8) 式中的 A_l', δ_l'。利用(7.2.5) 和(7.2.9) 式，得

$$\psi(r,\theta) \xrightarrow[r\to\infty]{} \sum_l \frac{A_l}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) \tag{7.2.10}$$

将(7.2.10) 式和散射后无穷远处波函数的标准形式

$$\psi \xrightarrow[r\to\infty]{} e^{ikz} + f(\theta)\frac{e^{ikr}}{r} \tag{7.2.11}$$

相比较，并利用平面波的球面波展开式(7.2.1)、(7.2.3) 式，得

$$\sum_l (2l+1)i^l \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) P_l(\cos\theta) + \frac{f(\theta)}{r}e^{ikr} = \sum_l \frac{A_l}{kr}\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) \tag{7.2.12}$$

将(7.2.12) 式中的三角函数写成指数函数形式，合并化简后得

$$\left[2ki f(\theta) + \sum_l (2l+1)i^l e^{-\frac{i}{2}l\pi} P_l(\cos\theta) - \sum_l A_l e^{i\left(\delta_l - \frac{l\pi}{2}\right)} P_l(\cos\theta)\right] e^{ikr} - \left[\sum_l (2l+1)i^l e^{\frac{i}{2}l\pi} P_l(\cos\theta) - \sum_l A_l e^{-i\left(\delta_l - \frac{l\pi}{2}\right)} P_l(\cos\theta)\right] e^{-ikr} = 0 \tag{7.2.13}$$

要使(7.2.13) 式成立，式中 e^{ikr} 和 e^{-ikr} 前面的系数必须分别为零，于是得到两个方程

$$\begin{cases} 2ikf(\theta) + \sum_l (2l+1)i^l e^{-\frac{i}{2}l\pi} P_l(\cos\theta) = \sum_l A_l e^{i\left(\delta_l - \frac{l\pi}{2}\right)} P_l(\cos\theta) \\ \sum_l (2l+1)i^l e^{\frac{il\pi}{2}} P_l(\cos\theta) = \sum_l A_l e^{-i\left(\delta_l - \frac{l\pi}{2}\right)} P_l(\cos\theta) \end{cases} \tag{7.2.14}$$

利用勒让德多项式的正交性

$$\int_0^\pi P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta d\theta = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'} \tag{7.2.15}$$

以 $P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta$ 分别乘(7.2.14)式中第二式的两端，并对 θ 角从 0 $\to \pi$ 积分，得

$$A_l = (2l+1)\mathrm{i}^l \mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l} \tag{7.2.16}$$

将(7.2.16)式代入(7.2.14)式的第一式，得到

$$\begin{aligned}
2\mathrm{i}kf(\theta) &= \sum_l \left[(2l+1)\mathrm{i}^l\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\cdot\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(\delta_l-\frac{l\pi}{2}\right)} - (2l+1)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{l\pi}{2}}\cdot\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}}{2}l\pi}\right]P_l(\cos\theta)\\
&= \sum_l (2l+1)(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}-1)P_l(\cos\theta)\\
&= \sum_l (2l+1)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}-\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\delta_l}]P_l(\cos\theta)\\
&= \sum_l (2l+1)P_l(\cos\theta)2\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l
\end{aligned} \tag{7.2.17}$$

于是最后得出散射振幅 $f(\theta)$ 满足

$$f(\theta) = \frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l \tag{7.2.18}$$

微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_l}\sin\delta_l\right|^2 \tag{7.2.19}$$

总散射截面是

$$\begin{aligned}
Q &= 2\pi\int_0^{\pi}\sigma(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\\
&= \frac{2\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)\\
&\quad\times\int_0^{\pi}P_l(\cos\theta)P_{l'}(\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\delta_l-\delta_{l'})}\sin\delta_l\sin\delta_{l'}\\
&= \frac{2\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)(2l'+1)\frac{2\delta_{ll'}}{(2l+1)}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\delta_l-\delta_{l'})}\sin\delta_l\sin\delta_{l'}\\
&= \frac{4\pi}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l = \sum_{l=0}^{\infty}Q_l
\end{aligned} \tag{7.2.20}$$

其中

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l \qquad (7.2.21)$$

表示第 l 个分波对总散射截面的贡献。

我们对上述的这些结果作一些分析和讨论：

(1) 将平面波按球面波展开后，入射波中的每一个分波都对应一个确定的相移。由(7.2.1—3)式可见，第 l 个分波的相移是 $\left(kr-\frac{l\pi}{2}\right)$。经散射中心散射后，由(7.2.9)式看出，散射波中的第 l 个分波的相移变成了 $\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)$，多了一个位相 δ_l。这个结论证实了我们前面通过守恒量所作的分析。

(2) 由(7.2.18)，(7.2.19)，(7.2.20)式看出，在辏力场中作弹性散射的问题，利用分波法后归结为计算各个分波的散射相移 δ_l。而要计算 δ_l，就要求解径向薛定谔方程，求出径向波函数 $R_l(r)$ 在无穷远处的渐近行为，把它写成 $\frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{l\pi}{2}+\delta_l\right)$ 的形式，再求出 δ_l。一旦求出 δ_l，就可以由(7.2.19)式求出微分散射截面 $\sigma(\theta)$.

(3) 关于 δ_l 正负号的讨论：如上所述，势场的作用是使第 l 个分波产生了一个相移 δ_l。若 $U(r)=0$，$\delta_l=0$，若 $U(r)>0$，表示斥力，粒子被推向外，径向波函数将向外移，相应的相移 $\delta_l<0$。反之，若 $U(r)<0$，表示吸引力，径向波函数将向内移，$\delta_l>0$。δ_l 正负的图象如图 7.2.1 所示。

(4) 分波法给出的 $f(\theta)$ 和 $\sigma(\theta)$ 的公式(7.2.18)，(7.2.19)式是严格的，并没有作近似。但是，这两个公式中对 l 的求和都是从 0 到无限大。这意味着要算无穷多个散射相移 $\delta_l(l=0,1,2\cdots,\infty)$。在实际计算中，这当然很不方便。于是自然提出，在什么条件下(7.2.18)，(7.2.19)式中的无穷级数才能收敛得很快，使得只要算最低几个分波，就能让(7.2.18)，(7.2.19)式近似地足够准确？

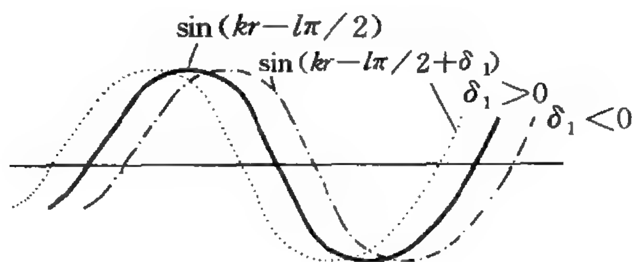


图 7.2.1 δ_l 的图象

为此，注意 l 越大的分波，角动量越大，它所描述的粒子距散射中心越远，因而受辏力场的影响也越小，相应地，散射相移的绝对值 $|\delta_l|$ 也越小。若记势场的有效作用半径为 a，则在经典意义下，当入射粒子的角动量 $L > p \cdot a$ 时，粒子的轨道和散射中心的距离将大于 a，粒子的轨道在作用球外，将不产生散射，或者说散射的影响可以略去。于是，可以利用 $L > pa$ 的条件作一个估值，由 $p = \hbar k$，$L^2 = l(l+1)\hbar^2$，近似地取 $L \propto l\hbar$，代入 $L > pa$ 后得 $l > ka$，这表示在(7.2.18)和(7.2.19)式中对 l 的求和实际上只须算至 ka，即

$$l \leqslant ka \tag{7.2.22}$$

所对应的分波才需要计算。

(7.2.22)式也可以用另一种方法给出。由球贝塞尔函数的性质得出，$j_l(kr)$ 的第一个极大值是许多极大值中最大的一个，而且它的位置在 $r = l/k$ 附近。当 r 很小时，$j_l(kr)$ 的渐近行为是

$$j_l(kr) \xrightarrow[kr \to 0]{} \frac{(kr)^l}{1,3,5\cdots(2l+1)} \tag{7.2.23}$$

即 $j_l(kr)$ 随 kr 趋于零而很快地趋于零。而且 l 越大，$j_l(kr)$ 趋于零也越快。因此，如果 $j_l(kr)$ 的最大值的位置在势场作用范围以外，即 $\frac{l}{k} > a$，则第 l 个分波受势场的影响可以略去。这个结果正是(7.2.22)式。

(5) 光学定理：我们再进一步讨论 $f(\theta)$ 的虚部。由 $P_l(1) = 1$

及(7.2.18)式得

$$f(0)=\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)e^{i\delta_l}\sin\delta_l \tag{7.2.24}$$

其虚部是

$$\mathrm{Im}f(0)=\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\sin^2\delta_l \tag{7.2.25}$$

比较(7.2.25)和(7.2.21)式,得

$$Q=\frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0) \tag{7.2.26}$$

(7.2.26)式称为*光学定理*。它表示由散射振幅在零点的虚部可以求出总散射截面。

综合上述,我们看到,分波法对低能粒子的散射特别有效。对低能粒子,k 小,$l\leqslant ka$,要算的分波的数目较少。

§7.3 分波法示例

本节将利用分波法具体计算一些低能弹性散射过程的微分散射截面。

1. 球对称常势阱的散射

设散射中心的势场为球对称常势阱,势场满足

$$U(r)=\begin{cases}-U_0 & r\leqslant a\\ 0 & r>a,\end{cases}\quad (U_0>0) \tag{7.3.1}$$

假定入射粒子的能量很低,k 很小,波长 λ 很大,满足 $ka\ll 1$,因此只要讨论 $l=0$ 的 S 分波。

利用上节的结果,对径向波函数 $R(r)$ 引入代换 $R(r)=\dfrac{u(r)}{r}$ 后,$l=0$ 分波的薛定谔方程是

$$\begin{cases} \dfrac{d^2u}{dr^2} + k'^2u = 0 & r \leqslant a \\ \dfrac{d^2u}{dr^2} + k^2u = 0 & r > a \end{cases} \tag{7.3.2}$$

其中

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, k'^2 = k^2 + \frac{2mU_0}{\hbar^2} \tag{7.3.3}$$

解是

$$u(r) = A\sin(k'r + \delta'_0) \qquad r \leqslant a \tag{7.3.4}$$

$$u(r) = A\sin(kr + \delta_0) \qquad r > a \tag{7.3.5}$$

利用 $r = 0$ 处 $R = \dfrac{u(r)}{r}$ 有限的边界条件，由(7.3.4)式得 $\delta'_0 = 0$。再利用 $r = a$ 处波函数连续，波函数的微商连续，即 $u(r)$ 的对数微商连续的条件，得

$$k\text{ctg}(ka + \delta_0) = k'\text{ctg}k'a \tag{7.3.6}$$

即散射相移 δ_0 为

$$\delta_0 = \text{arctg}\left[\frac{k}{k'}\text{tg}k'a\right] - ka \tag{7.3.7}$$

在入射粒子的能量很低，在 $k \to 0$ 的极限情况下，利用展开式 $\text{arctg}x \xrightarrow[x \to 0]{} x$，可将(7.3.7)式简化为

$$\delta_0 \approx \frac{k}{k'}\text{tg}k'a - ka \tag{7.3.8}$$

在(7.3.3)式中取 $k_0^2 = \dfrac{2mU_0}{\hbar^2}$，由于 $k \to 0$，所以 $k' \approx k_0$，(7.3.8)式化简为

$$\delta_0 \approx ka\left[\frac{\text{tg}k_0a}{k_0a} - 1\right] \ll 1 \tag{7.3.9}$$

由(7.2.18)式，散射振幅 $f(\theta)$ 是

$$f(\theta) = \frac{1}{k}e^{i\delta_0}\sin\delta_0 \approx \frac{\delta_0}{k} \approx a\left[\frac{\mathrm{tg}k_0a}{k_0a} - 1\right] \quad (7.3.10)$$

微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = a^2\left(\frac{\mathrm{tg}k_0a}{k_0a} - 1\right)^2 \quad (7.3.11)$$

总散射截面是

$$Q = Q_0 = \frac{4\pi}{k^2}\sin^2\delta_0 \approx \frac{4\pi}{k^2}\delta_0^2 \approx 4\pi a^2\left(\frac{\mathrm{tg}k_0a}{k_0a} - 1\right)^2 \quad (7.3.12)$$

这些结果可以相应地用于讨论球对称常势垒以及刚球势。对球对称常势垒，可将 $-U_0$ 改为 U_0，k_0 改为 ik_0 后得出 $k\to 0$ 极限情况的微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = a^2\left(\frac{\mathrm{th}k_0a}{k_0a} - 1\right)^2 \quad (7.3.13)$$

总散射截面是

$$Q = 4\pi a^2\left(\frac{\mathrm{th}k_0a}{k_0a} - 1\right)^2 \quad (7.3.14)$$

对刚球势，$U_0 \to \infty$，$k_0 \to \infty$，$\mathrm{th}k_0a \to 1$，总散射截面是

$$Q = 4\pi a^2 \quad (7.3.15)$$

在这种情况下，总散射截面等于半径为 a 的球面面积。这个结果与经典情况不同。在经典力学中，总散射截面等于刚球的最大截面面积 πa^2。量子力学的结果比经典力学大四倍。

2. 低能散射的形状无关近似

若入射粒子能量很低，只要考虑 $l=0$ 的 S 分波。可以证明，若将 $k\mathrm{ctg}\delta_0$ 按 k^2 展开，展开式总可表示为

$$k\operatorname{ctg}\delta_0 = -\frac{1}{a_0} + \frac{1}{2}r_0 k^2 \tag{7.3.16}$$

与势场 $U(r)$ 的具体形状无关。(7.3.16) 式中，a_0 称为散射长度，$r_0 > 0$ 称为有效力程。

现在来证明(7.3.16)式。粒子的能量 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$，令径向波函数 $R_k = \frac{u_k(r)}{r}$，则 $u_k(r)$ 满足的方程是

$$u_k'' + [k^2 - V(r)]u_k = 0 \tag{7.3.17}$$

k^2 和 $V(r)$ 满足(7.1.7)式。记当 $k \to 0$ 时的波函数为 u_0，由(7.3.17)式，u_0 满足

$$u_0'' - V(r)u_0 = 0 \tag{7.3.18}$$

设 $V(r)$ 只在空间有限范围内不为零，在 $r > R_0$ 后，$V(r) = 0$，在 $r > R_0$ 处的解是

$$u_0 = C(r - a_0) \tag{7.3.19}$$

而(7.3.17)式的解是

$$u_k = A\sin(kr + \delta_0) \tag{7.3.20}$$

现在来找 δ_0 和 k^2 之间的关系。为此，以 u_0 乘(7.3.17)式，u_k 乘(7.3.18)式，相减后得

$$u_k u_0'' - u_0 u_k'' = k^2 u_0 u_k \tag{7.3.21}$$

从(7.3.21)式看出，这种处理方法的好处在于，在方程中消去了势场 $V(r)$，使得下面的计算与 $V(r)$ 的具体形式无关。这一步是讨论形状无关近似的关键。(7.3.21)式又可写成

$$(u_k u_0' - u_0 u_k')' = k^2 u_0 u_k \tag{7.3.22}$$

积分后得

$$u_k u_0' - u_0 u_k' = k^2 \int_0^r u_0 u_k \mathrm{d}r' \tag{7.3.23}$$

以 $\frac{1}{u_0 u_k}$ 乘(7.3.23)式两端，得

$$\frac{u_0'(r)}{u_0(r)} - \frac{u_k'(r)}{u_k(r)} = \frac{k^2}{u_0 u_k}\int_0^r u_0 u_k \mathrm{d}r' \tag{7.3.24}$$

若将(7.3.24)式的积分上限 r 取在大于 R_0 处，即令 $r = R > R_0$，则(7.3.24)式的左端为

$$[(\ln u_0)' - (\ln u_k)']_{r=R} = \frac{1}{R - a_0} - k\mathrm{ctg}(kR + \delta_0) \tag{7.3.25}$$

上面利用了 u_0 和 u_k 的解(7.3.19)和(7.3.20)式。将(7.3.25)式代入(7.3.24)式，有

$$k\mathrm{ctg}(kR + \delta_0) = \frac{1}{R - a} - \frac{k^2}{u_0(R)u_k(R)}\int_0^R u_0(r)u_k(r)\mathrm{d}r \equiv X \tag{7.3.26}$$

利用三角函数公式

$$\mathrm{tg}(kR + \delta_0) = \frac{\mathrm{tg}\delta_0 + \mathrm{tg}kR}{1 - \mathrm{tg}\delta_0 \mathrm{tg}kR} \tag{7.3.27}$$

可将(7.3.26)式化简为

$$\frac{k\mathrm{ctg}\delta_0 - k\mathrm{tg}kR}{1 + \mathrm{ctg}\delta_0 \mathrm{tg}kR} = X \tag{7.3.28}$$

准确到 $O(k^2)$，(7.3.28)式变为

$$k\mathrm{ctg}\delta_0 = \frac{X + k\mathrm{tg}kR}{1 - \frac{X}{k}\mathrm{tg}kR} \approx \frac{X + k\left[kR + \frac{(kR)^3}{3} + \cdots\right]}{1 - \frac{X}{k}\left[kR + \frac{(kR)^3}{3} + \cdots\right]}$$

$$= \frac{X + k^2 R}{1 - XR - \frac{1}{3} X k^2 R^3} \tag{7.3.29}$$

另一方面，按 X 的定义式(7.3.26)，得

$$X = \frac{1}{R - a} - k^2 D$$

准确到 $O(k^2)$，

$$D = \frac{1}{u_0(R) u_k(R)} \int_0^R u_0(r) u_k(r) \mathrm{d}r \approx \frac{1}{u_0(R)^2} \int_0^R u_0(r) \mathrm{d}r \tag{7.3.30}$$

因此

$$1 - XR = 1 - \frac{R}{R - a} + k^2 RD = \frac{-a}{R - a} + k^2 RD \tag{7.3.31}$$

代入(7.3.29)式后，有

$$\begin{aligned} k\mathrm{ctg}\delta_0 &= \frac{\frac{1}{R-a} - k^2 D + k^2 R}{\frac{-a}{R-a} + k^2 RD - \frac{1}{3}\left(\frac{1}{R-a} - k^2 D\right) k^2 R^3} \\ &= \frac{1 - (R-a)k^2 D + k^2 R(R-a)}{-a + k^2 RD(R-a) + \frac{1}{3} k^2 R^3} \\ &= \frac{1 - (R-a)k^2 D + k^2 R(R-a)}{-a\left[1 - \frac{k^2 RD(R-a)}{a} + \frac{k^2 R^3}{3a}\right]} \\ &\approx -\frac{1}{a}\{1 - (R-a)k^2 D \\ &\quad + k^2 R(R-a)\}\left\{1 + k^2\left[\frac{(R-a)RD}{a} - \frac{R^3}{3a}\right]\right\} \\ &= -\frac{1}{a} + O(k^2) \end{aligned} \tag{7.3.32}$$

准确到 k^2，(7.3.32)式是

$$k\text{ctg}\delta_0 = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2}r_0 k^2$$

其中

$$\frac{1}{2}r_0 = \frac{(R-a)^3 + a^3}{3a^2} - D\left(\frac{R-a}{a}\right)^2 \qquad (7.3.33)$$

问题得证。

§7.4 格林函数法和玻恩近似

分波法虽然给出了计算弹性散射截面的一般公式，但在实际计算中只适用于低能散射。只有在低能散射情况下，不必计算太多的分波，便能给出相当准确的微分散射截面。在入射粒子能量较高，特别在入射粒子的动能远大于势能 $U(r)$ 时，由于要算许多分波，分波法不便于应用。本节将介绍另一种计算微分散射截面的方法。

1. 格林函数法

在数学物理方法和电动力学中曾指出，可以用格林函数法求解静电势的问题。设空间中有电荷密度为 $\rho(\boldsymbol{r})$ 的带电体，它所产生的静电势满足方程

$$\nabla^2\phi = -4\pi\rho \qquad (7.4.1)$$

为了求解这个方程，可以采取“分而治之”的方法。将带电体分成许多点电荷，点电荷的电荷分布是 δ 函数。点电荷产生的电势满足的方程是

$$\nabla^2 G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -4\pi\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \qquad (7.4.2)$$

$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ 称为格林函数。如果能求出 $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，则由(7.4.2)式及

$$\begin{aligned}\rho(\boldsymbol{r}) &= \int\rho(\boldsymbol{r}')\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int\rho(\boldsymbol{r}')\nabla^2 G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}'\end{aligned} \qquad (7.4.3)$$

就可求出方程(7.4.1)的解。的确，在(7.4.3)式中，微分算符对 $\boldsymbol{r}$ 作用，积分对 $\boldsymbol{r}'$ 进行，因而积分和微分可以互换，得

$$-4\pi\rho(\boldsymbol{r}) = \nabla^2\int\rho(\boldsymbol{r}')G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{7.4.4}$$

对比(7.4.4)式和(7.4.1)式后，便可求得 ϕ 的一个特解

$$\phi = \int\rho(\boldsymbol{r}')G(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{7.4.5}$$

于是求解(7.4.1)式的问题，就归结为求解一个格林函数的方程(7.4.2)和算一个积分(7.4.5)式的问题。达到“分而治之”，先求点电荷的贡献，然后再作积分。

量子力学的问题要比这个复杂。在讨论量子力学的格林函数求解之前，我们先将上面的处理推广至一般的不限于静电学的情况。

讨论非齐次线性方程

$$\hat{O}\phi(x) = \rho(x) \tag{7.4.6}$$

x 代表所有坐标。$\hat{O}$ 是线性算符，$\rho(x)$ 是已知函数。方程(7.4.6)式的通解是

$$\phi(x) = \phi_0(x) + \hat{O}^{-1}\rho(x) \tag{7.4.7}$$

式中 $\phi_0(x)$ 是相应的齐次方程的通解，满足

$$\hat{O}\phi_0(x) = 0 \tag{7.4.8}$$

$\hat{O}^{-1}\rho(x)$ 是方程(7.4.6)式的一个特解，$\hat{O}^{-1}$ 是算符 $\hat{O}$ 的逆算符。由于

$$\rho(x) = \int\rho(x')\delta(x-x')\mathrm{d}x' \tag{7.4.9}$$

因此有

$$\hat{O}^{-1}\rho(x) = \int \rho(x')\,\hat{O}^{-1}\delta(x - x')\mathrm{d}x' \qquad (7.4.10)$$

定义格林函数 $G(x,x')$，使它满足

$$\hat{O}G(x,x') = \delta(x - x') \qquad (7.4.11)$$

或

$$G(x,x') = \hat{O}^{-1}\delta(x - x') \qquad (7.4.12)$$

得

$$\hat{O}^{-1}\rho(x) = \int \rho(x')G(x,x')\mathrm{d}x' \qquad (7.4.13)$$

一旦从 (7.4.11) 式求得格林函数 $G(x,x')$ 后，从 (7.4.7)，(7.4.13) 式就可求得 $\phi(x)$ 的通解

$$\phi(x) = \phi_0(x) + \int \rho(x')G(x,x')\mathrm{d}x' \qquad (7.4.14)$$

2. 用格林函数法处理散射问题

量子力学中用格林函数处理散射问题，比通常在电动力学中用格林函数处理问题复杂得多。

量子力学要求解的方程是薛定谔方程(7.1.8) 式。将它移项整理一下后，即

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = V(r)\psi \qquad (7.4.15)$$

它相应的线性算符是

$$\hat{O} = \nabla^2 + k^2 \qquad (7.4.16)$$

这个算符对应的格林函数不难求出。但问题在于，(7.4.15) 式的右端并不像电动力学那样是个已知的电荷分布，而是含有未知的函数 ψ。这就决定即使求出格林函数，还要求解一个含未知函数 ψ 的积分方程。在求解积分方程的过程中，必须引入各种不同的近似。从而出现了诸如玻恩近似、T 矩阵、S 矩阵等各种不同的处理

方法。这些方法，特别是形式散射理论，将在以后各节中陆续介绍。

现在求算符$\hat{O}$的格林函数。由

$$\hat{O}\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}} = (k^2 - k'^2)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7.4.17}$$

看出，$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}$是$\hat{O}$的本征函数，对应的本征值是$k^2 - k'^2$，显然$\hat{O}$的逆算符$\hat{O}^{-1}$的本征方程是

$$\hat{O}^{-1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}} = \frac{1}{k^2 - k'^2}e^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7.4.18}$$

这很容易用$\hat{O}$作用于(7.4.18)式的两端证实。利用$\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$的表示式

$$\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{k}' \tag{7.4.19}$$

及格林函数满足的方程

$$G_k(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \hat{O}^{-1}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{7.4.20}$$

得

$$G_k(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \hat{O}^{-1}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{k}' = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{k^2 - k'^2}\mathrm{d}\boldsymbol{k}' \tag{7.4.21}$$

选球坐标，并以$\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'$为极轴，利用积分

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\mathrm{e}^{\mathrm{i}|\boldsymbol{k}'|\cdot|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\cos\theta}\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi = \frac{2\pi}{\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right]$$

可将(7.4.21)式写成

$$G_k(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{4\pi^2\mathrm{i}|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}\int_0^{\infty}\frac{k'\mathrm{d}k'}{(k^2 - k'^2)}\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\right] \tag{7.4.22}$$

在最后一项积分中将积分变量$k' \to -k'$后得

$$G_k(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{4\pi^2\mathrm{i}\,|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{k'\mathrm{d}k'}{k^2-k'^2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \quad (7.4.23)$$

(7.4.23)式中,$k'=\pm k$是被积函数的一阶极点。(7.4.23)式可用复变函数论中的回路积分和留数定理算出。积分回路有三种不同的选择方式,分别对应推迟格林函数、超前格林函数和因果格林函数。图 7.4.1 的积分回路对应推迟格林函数,它给出的结果可以和散射问题中所要满足的无穷远处边界条件(7.2.11)式相符合。相反地只包含 $-k$ 奇点不包含 $+k$ 奇点的回路对应超前格林函数。两个奇点都包括在内的回路对应因果格林函数。选图 7.4.1 的回路给出的积分结果是

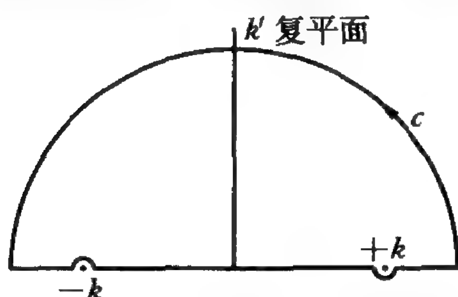


图 7.4.1　k' 平面中的积分回路

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{k^2-k'^2}k'\mathrm{d}k' = \int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k'|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{k^2-k'^2}k'\mathrm{d}k'$$
$$= 2\pi\mathrm{i}\left(-\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{2k}\right)k = -\pi\mathrm{i}\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$$

(7.4.24)

由(7.4.23)和(7.4.24)式得

$$G_k(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{1}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \quad (7.4.25)$$

于是最后求出方程(7.4.15)式的解是

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} - \frac{1}{4\pi}\int\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r} \quad (7.4.26)$$

(7.4.26)式是个积分方程,可以通过逐步渐近的方法求解。

3. 玻 恩 近 似

对于高能散射,入射粒子能量较高,$V(r)$ 的影响很小,可以近似看成微扰。ψ 的零级近似就是入射的平面波 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz}$,一级近似下,将(7.4.26)式右端第二项积分号中的 $\psi(r')$ 用零级近似的平面波

$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz'}$ 代入，从而给出

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} - \frac{1}{4\pi}\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}k|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}V(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz'}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \qquad (7.4.27)$$

这样的近似称为一级玻恩近似。当然，还可以用逐步迭代的方法求出高级玻恩近似。在一级玻恩近似下，固然可以通过对(7.4.27)式右端直接积分后求出波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$。但是，由于求散射振幅只涉及波函数在无穷远处的渐近行为，因而实际上只要求出 $r \to \infty$ 时 $\psi(\boldsymbol{r})$ 的渐近形式。另一方面，势场 $V(\boldsymbol{r}')$ 只在一定的空间范围内才不为零，(7.4.27) 式的积分实际上只局限在空间的一个小范围。当 $r \to \infty$ 时，利用展开式

$$\begin{aligned}
|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'| &= (r^2 - 2\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}' + r'^2)^{1/2} \\
&= r\left[1 - \frac{2\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r^2} + \left(\frac{r'}{r}\right)^2\right]^{1/2} \\
&\approx r\left(1 - \frac{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r^2}\right)
\end{aligned} \qquad (7.4.28)$$

可将(7.4.27) 式简化为

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} - \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{4\pi r}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}k\frac{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r}}V(\boldsymbol{r}')\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz'}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \qquad (7.4.29)$$

与标准形式(7.2.11) 式对比后，得散射振幅为

$$f(\theta) = \frac{-1}{4\pi}\int \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\left(z' - \frac{\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{r}'}{r}\right)}V(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \qquad (7.4.30)$$

(7.4.30) 式是玻恩近似下散射振幅的表示式。为计算式中的积分，选入射波波矢的方向为 $\boldsymbol{k}_0$，沿 z 方向，散射波波矢方向为 $\boldsymbol{k} = k\dfrac{\boldsymbol{r}}{r}$，如图 7.4.2 所示，又因现在的散射是弹性散射，满足 $|\boldsymbol{k}| = |\boldsymbol{k}_0|$，有

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}kz'} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}k\boldsymbol{r}'\cdot\boldsymbol{z}_0} = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}'} \qquad (7.4.31)$$

令 $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$ 表示散射过程中波矢的变化，则如图显然有

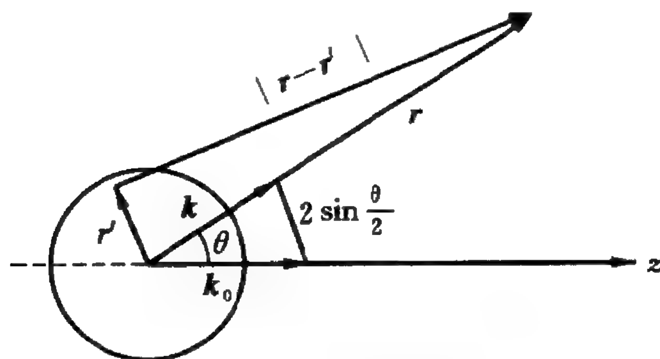


图 7.4.2　散射波矢图

$$K \equiv |\boldsymbol{K}| = k(\boldsymbol{r}^0 - \boldsymbol{z}^0) = 2k\sin\frac{\theta}{2} \qquad (7.4.32)$$

将(7.1.7)，(7.4.31) 及(7.4.32) 式代入(7.4.30) 式，得

$$f(\theta) = -\frac{1}{4\pi}\int e^{i(\boldsymbol{K}-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{r}'}V(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}'}U(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}' \qquad (7.4.33)$$

微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left| -\int U(r)e^{i(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}}d\boldsymbol{r}\right|^2 \qquad (7.4.34)$$

完成对角度的积分后，得

$$\begin{aligned}\int U(r)e^{-i\boldsymbol{K}\boldsymbol{r}'}d\boldsymbol{r}' &= \int_0^{\infty}U(r)r^2dr\int_0^{\pi}e^{-iKr\cos\theta'}\sin\theta' d\theta'\int_0^{2\pi}d\varphi \\ &= \frac{4\pi}{K}\int_0^{\infty}rU(r)\sin Kr dr \qquad (7.4.35)\end{aligned}$$

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2 K}\int_0^{\infty}rU(r)\sin Kr dr \qquad (7.4.36)$$

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{4m^2}{\hbar^4 k^2}\left|\int_0^{\infty}rU(r)\sin Kr dr\right|^2 \qquad (7.4.37)$$

(7.4.36) 及(7.4.37) 式是玻恩近似下，散射振幅和微分散射截面的一般公式，式中 K 由(7.4.32) 式表示。给定豚力场 $U(r)$ 后，直接积分即可求出 $f(\theta)$ 和 $\sigma(\theta)$，这是玻恩近似比分波法方便的

地方。

我们对玻恩近似作一些评注：

(1) 由(7.4.37)式可见，K 越大，$\sigma(\theta)$ 越小。入射的粒子能量愈高，k_0 越大，从而 k 愈大，K 也愈大。对于高能粒子入射，因为能量高，势场可以近似地看成微扰。玻恩近似就是一级近似下的微扰展式。故而 $\sigma(\theta)$ 较小。另外，θ 越小，对于同样的 k，$\sigma(\theta)$ 越大。即高能入射粒子的能量固定后，角度小的分布大。高能入射粒子散射后主要集中在小角度区域内。粒子受势场的影响小，差不多主要透射而过，也有一些作小角度偏转。

(2) 为具体表示玻恩近似的适用范围，我们以常势垒的散射为例。由(7.3.3)式和(7.3.6)式，得

$$k' = k\left[1 - \frac{2mU_0}{\hbar^2 k^2}\right]^{\frac{1}{2}} = k\left[1 - \frac{U_0}{E}\right]^{1/2} \tag{7.4.38}$$

$$\begin{aligned} k\operatorname{ctg}(ka + \delta_0) &= k'\operatorname{ctg}k'a \\ &= k\left(1 - \frac{U_0}{E}\right)^{1/2}\operatorname{ctg}\left[ka\left(1 - \frac{U_0}{E}\right)^{1/2}\right] \end{aligned} \tag{7.4.39}$$

对于高能散射，$E \gg U_0$，$\left(1 - \frac{U_0}{E}\right)^{1/2} \approx 1 - \frac{U_0}{2E}$，

$$\operatorname{ctg}\left[ka\left(1 - \frac{U_0}{E}\right)^{1/2}\right] \approx \operatorname{ctg}\left[ka - \frac{kaU_0}{2E}\right] \tag{7.4.40}$$

比较(7.4.39)和(7.4.40)式可见，当

$$\left|\frac{kaU_0}{2E}\right| = \left|\frac{\dfrac{aU_0}{2E\hbar}}{p}\right| = \left|\frac{aU_0}{\hbar v}\right| \ll 1 \tag{7.4.41}$$

时，散射相移 δ_0 很小。(7.4.41)式中 v 是粒子的速度。$|aU_0| \ll \hbar v$ 正是表示入射粒子能量高的具体表示式。

当然，有些情况下，低能粒子也能用玻恩近似讨论。比如对于势阱的散射，若入射粒子能量较低，满足 $ka \ll 1$，$E \ll |U_0|$，由

(7.3.3) 式，得 $k' \approx \frac{(2mU_0)^{1/2}}{\hbar}$，(7.3.6) 式近似为

$$\mathrm{tg}\delta_0 \approx \left(\frac{E}{U_0}\right)^{1/2} \mathrm{tg}\left[\frac{(2mU_0)^{1/2}a}{\hbar}\right] \tag{7.4.42}$$

因此只要 $(2mU_0)^{1/2}a/\hbar$ 不接近于 $\pi/2$，δ_0 将很小。玻恩近似在这种情况下仍然适用。

(3) 既然 δ_0 很小，$U(r)$ 很小，玻恩近似相当于微扰。不过这是连续谱的微扰。由于 $U(r)$ 有一定的作用范围，因而可以近似认为，入射粒子只在经过这个作用范围时，即在一段时间内才起作用。这是一种含时微扰。可以利用费米黄金规则讨论。在费米黄金规则 (5.5.8) 式中，取 $H' = U(r)$，态密度采用箱归一化，满足 (5.5.12) 式，一个粒子在单位时间的跃迁几率，或者说，N 个粒子中跃迁的粒子数是

$$\begin{aligned} \mathrm{d}N &= \frac{2\pi}{\hbar}|H'_{mk}|^2\rho(\varepsilon_m) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|-L^{-3}\int U(r)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0)\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right|^2 \frac{L^3mk}{(2\pi)^3\hbar^2}\mathrm{d}\Omega \end{aligned} \tag{7.4.43}$$

在 (7.4.43) 式中，入射波和散射波都用了箱归一化的波函数，它们分别是 $L^{-3/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r}}$ 和 $L^{-3/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$。利用公式 $v = \hbar k/m$，及

$$\mathrm{d}N = N\sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega = \frac{v}{L^3}\sigma(\theta)\mathrm{d}\Omega \tag{7.4.44}$$

对比 (7.4.43) 及 (7.4.44) 式后得

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4}\left|-\int U(r)\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_0-\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\right|^2$$

这正是 (7.4.34) 式。这也说明了玻恩近似相当于含时微扰的一级近似表示式。

4. 玻恩近似下的相移公式

利用 (7.4.36) 式，可以算出玻恩近似下的相移公式。将展开式

$$\frac{\sin Kr}{Kr} = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)j_l^2(kr)P_l(\cos\theta) \qquad (7.4.45)$$

代入(7.4.36)式,得

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)\int_0^{\infty}U(r)j_l^2(kr)r^2\mathrm{d}r \qquad (7.4.46)$$

与分波法的公式(7.2.18)式相比较,当 δ_l 很小时,$\mathrm{e}^{i\delta_l} \approx 1$,$\sin\delta_l \approx \delta_l$,得

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2}\int_0^{\infty}U(r)j_l^2(kr)r^2\mathrm{d}r \qquad (7.4.47)$$

由(7.4.47)式也可以看出当 $U(r) < 0$ 时,$\delta_l > 0$,当 $U(r) > 0$ 时,$\delta_l < 0$,这正是我们早就得出过的结果。

例1 试用玻恩近似公式讨论屏蔽库仑场中粒子的散射,并由此得出卢瑟福公式。

解:讨论高速带电粒子被中性原子散射,带电粒子的电量为 $Z'e$,原子核所产生的电场被原子内部的电子所屏蔽。这种屏蔽库仑场可以表示为

$$U(r) = -\frac{ZZ'e^2}{r}\mathrm{e}^{-r/a} \qquad (7.4.48)$$

式中 Z 是原子序数,a 是原子半径。将(7.4.48)式代入(7.4.37)式,得

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \frac{4m^2}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^{\infty}rU(r)\sin Kr\mathrm{d}r\right|^2 \\ &= \frac{4m^2Z^2Z'^2e^4}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^{\infty}\sin Kr\mathrm{e}^{-r/a}\mathrm{d}r\right|^2 \\ &= \frac{4m^2Z^2Z'^2e^4}{\hbar^4}\frac{1}{\left(K^2+\frac{1}{a^2}\right)^2}\end{aligned} \qquad (7.4.49)$$

若入射粒子能量很高,满足 $Ka = 2ka\sin\frac{\theta}{2} \gg 1$,则(7.4.49)式是

$$\sigma(\theta)=\frac{4Z^2Z'^2e^4m}{\hbar^4}\frac{a^4}{a^2K^2}=\frac{Z^2Z'^2e^4}{4m^2v^2}\csc\frac{4\theta}{2} \qquad (7.4.50)$$

这正是卢瑟福公式。注意(7.4.50)式只在K大,θ大,$Ka\gg 1$时才成立。当θ很小时,结果只能用(7.4.49)式表示。

§7.5　质心坐标系和实验室坐标系

前面四节的计算都是在质心坐标系中进行的。但实验数据在实验室坐标系测得。为了和实验结果相比较,还必须找出实验室坐标系和质心坐标系中微分散射截面之间的关系。为此,我们先把质心坐标系中的角度θ变换到实验室坐标系中去。

设质量为m_1,速度为$\boldsymbol{v}_1$的粒子沿z轴入射,撞击质量为m_2的粒子。后者与实验室坐标系相对静止,$\boldsymbol{v}_2=0$。则质心的速度是

$$\boldsymbol{v}_M=\frac{m_1\boldsymbol{v}_1}{m_1+m_2} \qquad (7.5.1)$$

在质心系中粒子m_1的速度是

$$\boldsymbol{v}_1'=\boldsymbol{v}_1-\frac{m_1\boldsymbol{v}_1}{m_1+m_2}=\frac{m_2\boldsymbol{v}_1}{m_1+m_2} \qquad (7.5.2)$$

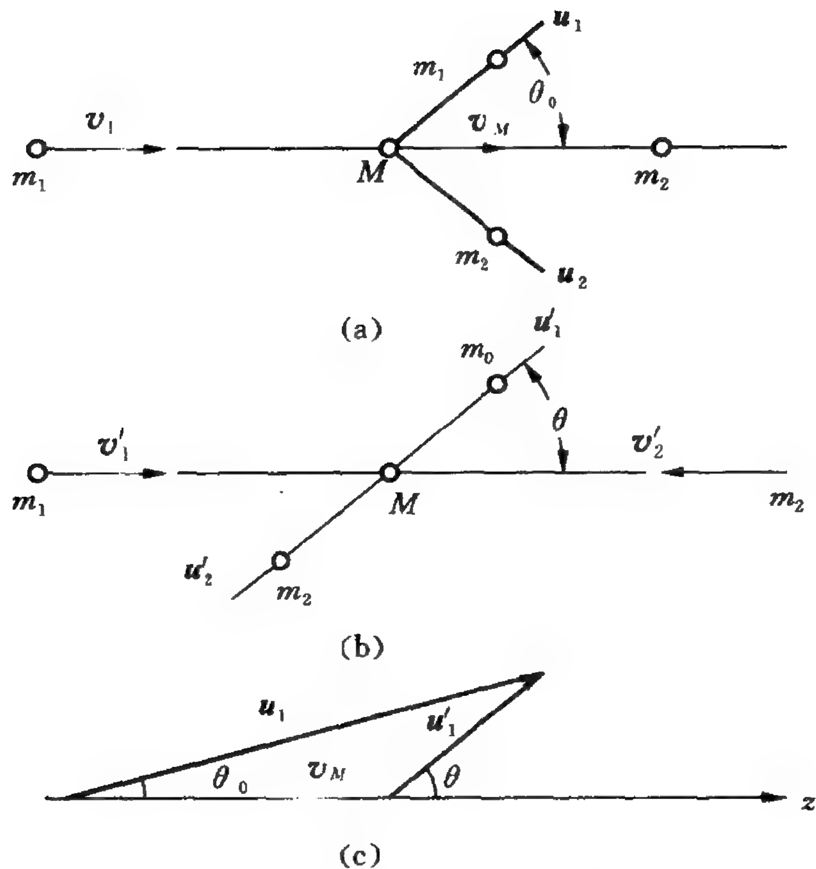
粒子m_2的速度是

$$\boldsymbol{v}_2'=-\frac{m_1\boldsymbol{v}_1}{m_1+m_2} \qquad (7.5.3)$$

因为碰撞是弹性碰撞,碰撞前后粒子运动的速度大小不变。以$\boldsymbol{u}_1'$表示质心系中粒子m_1碰后速度,$\boldsymbol{u}_1'$与z轴成θ角,它的数值是

$$u_1'=\frac{m_2v_1}{m_1+m_2}=v_1' \qquad (7.5.4)$$

如图7.5.1,设在实验室坐标系中,粒子m_1在碰撞后的速度$\boldsymbol{u}_1$与z轴的夹角为θ_0,于是有



(a) 在实验室坐标系中两粒子的碰撞；

(b) 在质心坐标系中两粒子的碰撞；

(c) 实验室坐标系与质心坐标系中散射角的关系

图 7.5.1　两坐标系的关系

$$\boldsymbol{u}_1 = \boldsymbol{v}_M + \boldsymbol{u}_1' \tag{7.5.5}$$

$$\begin{cases} u_1\cos\theta_0 = v_M + u_1'\cos\theta \\ u_1\sin\theta_0 = u_1'\sin\theta \end{cases} \tag{7.5.6}$$

另一方面，由(7.5.4)及(7.5.1)式又可得

$$\frac{u_1'}{v_M} = \frac{m_2}{m_1} \tag{7.5.7}$$

这样由(7.5.6)及(7.5.7)式就可得到

$$\mathrm{tg}\theta_0=\frac{v_1'\sin\theta}{v_M+u_1'\cos\theta}=\frac{u'_1\sin\theta}{u_1'\left(\frac{m_1}{m_2}+\cos\theta\right)}=\frac{m_2\sin\theta}{m_1+m_2\cos\theta}\tag{7.5.8}$$

同理还可以找出 m_2 粒子在两个坐标系之间的夹角关系。

$$\boldsymbol{v}_2=\boldsymbol{v}_M+\boldsymbol{u}_2'\tag{7.5.9}$$

由于在质心系中，$\boldsymbol{v}_2'$ 与$\boldsymbol{v}_1'$ 的夹角为 π，有

$$\begin{cases}u_2\cos\theta_2=v_M+u_2'\cos(\pi-\theta)\\u_2\sin\theta_2=u_2'\sin(\pi-\theta)\end{cases}\tag{7.5.10}$$

θ_2 是实验室坐标系中 u_2 与 z 轴夹角。又因碰撞弹性，有

$$u_2'=v_2'=\frac{m_1v_1}{m_1+m_2}\tag{7.5.11}$$

$$\frac{u_2'}{v_M}=1\tag{7.5.12}$$

由(7.5.10) 及(7.5.12) 式得

$$\mathrm{tg}\theta_2=\frac{\sin(\pi-\theta)}{1+\cos(\pi-\theta)}=\mathrm{tg}\,\frac{\pi-\theta}{2}\tag{7.5.13}$$

即

$$\theta_2=\frac{\pi-\theta}{2}\tag{7.5.14}$$

只要第一个粒子的散射角 θ 给定，第二个粒子的 θ_2 可由(7.5.14)式算出。对于 $m_1=m_2$ 的特殊情况，θ 和 θ_0 之间有很简单的关系式：的确，若 $m_1=m_2$，由(7.5.8) 式得

$$\mathrm{tg}\theta_0=\frac{\sin\theta}{1+\cos\theta}=\mathrm{tg}\,\frac{\theta}{2},\tag{7.5.15}$$

即

$$\theta_0 = \frac{\theta}{2} \tag{7.5.16}$$

$$\theta_0 + \theta_2 = \pi/2 \tag{7.5.17}$$

有了上述各种关于质心坐标系和实验室坐标系角度之间的关系式后，容易求出两个坐标系之间微分散射截面之间的关系。

根据微分散射截面的定义(7.1.2)式，再注意到 $\mathrm{d}N/N$ 在两个坐标系中应该相同，因而有

$$\sigma(\theta,\varphi)\mathrm{d}\Omega = \sigma(\theta_0,\varphi_0)\mathrm{d}\Omega_0 \tag{7.5.18}$$

因为 $\mathrm{d}\varphi = \mathrm{d}\varphi_0$，所以

$$\sigma(\theta,\varphi)\sin\theta\mathrm{d}\theta = \sigma(\theta_0,\varphi_0)\sin\theta_0\mathrm{d}\theta_0 \tag{7.5.19}$$

利用(7.5.8)式，又可求出

$$\cos\theta_0 = \frac{m_1 + m_2\cos\theta}{[m_1^2 + m_2^2 + 2m_1m_2\cos\theta]^{1/2}} \tag{7.5.20}$$

对上式求微分，得

$$\sin\theta_0\mathrm{d}\theta_0 = \frac{m_2^2(m_2 + m_1\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta}{(m_1^2 + m_2^2 + 2m_1m_2\cos\theta)^{3/2}} \tag{7.5.21}$$

将(7.5.21)式代入(7.5.19)式后，我们得到两个坐标系中微分散射截面的变换关系式是

$$\sigma(\theta_0,\varphi_0) = \frac{(m_1^2 + m_2^2 + 2m_1m_2\cos\theta)^{3/2}}{m_2^2|m_2 + m_1\cos\theta|}\sigma(\theta,\varphi) \tag{7.5.22}$$

当 $m_1 = m_2$ 时，(7.5.22)式给出

$$\sigma(\theta_0,\varphi_0) = \frac{2^{3/2}(1+\cos\theta)^{3/2}}{1+\cos\theta}\sigma(\theta,\varphi) = 4\cos\frac{\theta}{2}\sigma(\theta,\varphi) \tag{7.5.23}$$

当 $m_2 \gg m_1$ 时，由(7.5.8)和(7.5.22)式得

$$\theta = \theta_0 \tag{7.5.24}$$

$$\sigma(\theta_0,\varphi_0) = \sigma(\theta,\varphi) \tag{7.5.25}$$

至于总散射截面，可以证明两个坐标系的总散射截面相等。请读者自己证实这个结论。

最后，我们讨论两个坐标系之间的能量关系。在实验室坐标系中，由于 m_2 粒子静止，$E_0 = \frac{1}{2}m_1 v_1^2$。在质心坐标系中

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2}m_1 u_1'^2 + \frac{1}{2}m_2 u_2'^2 \\ &= \frac{1}{2}m_1\left(\frac{m_2 v_1}{m_1 + m_2}\right)^2 + \frac{1}{2}m_2\left(\frac{m_1 v_1}{m_1 + m_2}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}v_1^2 \end{aligned} \tag{7.5.26}$$

因此

$$E = \frac{m_2}{m_1 + m_2}E_0 = \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}}E_0 \tag{7.5.27}$$

质心系中的总能量小于实验室坐标系中的总能量。特别当 $m_1 = m_2$ 时，$E = \frac{1}{2}E_0$。这说明如果在质心系中，两个质量相同的粒子，能量为 E 时，实验室坐标中的能量 $E_0 = 2E$。因此，在加速器中加速粒子，使得获得高能量的较好的方法是，使两个同样的粒子同时加速，并让它们对头碰撞。这样得出的质心系的能量，在转换到实验室坐标系时，能量将加倍。

最后应该指出，本节的所有内容，实际上并未涉及体系是否量子化。它仅仅是两个坐标系之间的一个变换关系式。

§7.6　跃迁矩阵(T 矩阵)

从本节开始，我们将建立一套散射的形式理论。这套理论，不仅在数学上非常优美，而且有明显的对称性，使得我们能够从这些对称性中预言某些观测量比如跃迁几率或散射截面的一般性质。

事实上，这也是一套非常有效的微扰论的形式理论。

体系的哈密顿量是

$$H = H_0 + U \tag{7.6.1}$$

按微扰论的精神将 H 的本征函数 ψ 用 H_0 的本征函数展开

$$\psi(t) = \sum C_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\psi_n \tag{7.6.2}$$

其中

$$H_0\psi_n = E_n\psi_n \tag{7.6.3}$$

H_0 可以只含动能项，也可以包含某些相互作用，但 H_0 的本征值 E_n 及本征函数 ψ_n 是已知的。将(7.6.2)式代入薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

并利用 ψ_n 的正交归一性后得出

$$i\hbar\frac{dC_r}{dt} = \sum_n U_{rn}C_n e^{i\omega_{rn}t} \tag{7.6.4}$$

式中

$$U_{rn} = \langle\psi_r|U|\psi_n\rangle, \omega_{rn} = \frac{E_r - E_n}{\hbar} \tag{7.6.5}$$

如果 E_n 是连续谱，波函数可以用箱归一化，有

$$\langle\psi_r|\psi_n\rangle = \delta_{rn} \tag{7.6.6}$$

以 s 记入射波的状态，初始条件是

$$C_s(-\infty) = 1 \tag{7.6.7}$$

$$C_r(-\infty) = 0 \qquad 若\ r \neq s \tag{7.6.8}$$

用微扰论的方法求解(7.6.4)式，由于 $U(r)$ 不含 t，满足初始条件(7.6.7)，(7.6.8)式的解是

$$C_r(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}U_{rs}\int_{-\infty}^{t}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{rs}t'}\mathrm{d}t' + \delta_{rs} \qquad (7.6.9)$$

在(7.6.9)式的积分中，$-\infty$ 是个本性奇点，积分发散。为了计算这个积分，这里介绍一种在理论物理中常用的方法。在(7.6.9)式的被积函数中加上一个因子 $\mathrm{e}^{\alpha t}$，α 是正数，并将积分改写成

$$C_r(t) = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}T_{rs}\int_{t_0}^{t}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{rs}t'+\alpha t'}\mathrm{d}t' + \delta_{rs} \qquad (7.6.9)$$

完成(7.6.9)式积分后，先令 $t_0\to-\infty$，再令 $\alpha\to0$，以保证积分收敛。这种处理方式在 $|t|\ll\frac{1}{\alpha}$ 时成立。另外，同时还将(7.6.8)式中的已知的矩阵元 U_{rs} 换成未知的矩阵元 T_{rs}。事实上，可以认为(7.6.9)式是个关于方程(7.6.4)式的解的一个基本假定，并据此定义矩阵元 T_{rs}，(7.6.9)式仅仅是用一个未知的 T_{rs} 来表示(7.6.4)式的解。

完成(7.6.9)式的积分并令 $t_0\to-\infty$ 后得

$$C_r(t) = \frac{T_{rs}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{rs}t+\alpha t}}{\hbar(-\omega_{rs}+\mathrm{i}\alpha)} + \delta_{rs} \qquad (7.6.10)$$

当 $r\neq s$ 时

$$|C_r(t)|^2 = \frac{|T_{rs}|^2\mathrm{e}^{2\alpha t}}{\hbar^2(\omega_{rs}^2+\alpha^2)} \qquad (7.6.11)$$

按照上述方式定义的矩阵 T 称为跃迁矩阵。(7.6.11)式表示，一旦求出 T 矩阵，就可以给出跃迁几率。

由(7.6.11)式得从 s 态到 r 态的跃迁速率是

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|C_r(t)|^2 = \frac{2\alpha}{\omega_{rs}^2+\alpha^2}\mathrm{e}^{2\alpha t}\frac{1}{\hbar^2}|T_{rs}|^2 \qquad (7.6.12)$$

利用 δ 函数的公式

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\lim_{\varepsilon\to0}\frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} \qquad (7.6.13)$$

在 $\alpha \to 0$ 的极限下，(7.6.12) 式给出

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}|C_r(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar^2}\delta(\omega_{rs})|T_{rs}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_r - E_s)|T_{rs}|^2 \tag{7.6.14}$$

(7.6.14) 式中的 δ 函数保证跃迁过程中能量守恒。如果末态的能量准连续，再近似地将 T 矩阵看成是微扰的矩阵 V_{rs}，(7.6.14) 式其实就是费米黄金规则。

* §7.7 李普曼-许温格方程

在引入 T 矩阵时我们曾经指出，(7.6.9) 式可以认为是对于方程(7.6.4) 式的解的一个基本假定。为保证(7.6.9) 式确实是(7.6.4) 式的解，我们将(7.6.9) 式代入(7.6.4) 式并令 $\alpha t \to 0$ 得

$$T_{rs} = \frac{1}{\hbar}\sum_n \frac{U_{rn}T_{ns}}{(-\omega_{ns} + \mathrm{i}\alpha)} + U_{rs} \tag{7.7.1}$$

为了把形式散射理论和通常的散射理论联系起来，定义一个正频散射态 $|\psi_s^{(+)}\rangle$，令

$$T_{rs} \equiv \langle\psi_r|U|\psi_s^{(+)}\rangle \tag{7.7.2}$$

它和微扰矩阵 $U_{rs} = \langle\psi_r|U|\psi_s\rangle$ 的不同在于，$|\psi_s^{(+)}\rangle$ 不同于 H_0 的本征态 $|\psi_s\rangle$，它是个待定的波函数。将(7.7.2) 式代入(7.7.1) 式，得

$$\langle\psi_r|U|\psi_s^{(+)}\rangle = \langle\psi_r|U|\psi_s\rangle + \sum_n \frac{\langle\psi_r|U|\psi_n\rangle\langle\psi_n|U|\psi_s^{(+)}\rangle}{E_s - E_n + \mathrm{i}\hbar\alpha} \tag{7.7.3}$$

在(7.7.3) 式中，右端第二项分母中的 $\mathrm{i}\hbar\alpha$，当 $\alpha \to 0$ 时，实际上只是指明了积分回路应该包含的奇点和积分的路径。(7.7.3) 式对所有 $\langle\psi_r|$ 均成立，因此有

$$|\psi_s^{(+)}\rangle = |\psi_s\rangle + \sum_n |\psi_n\rangle \frac{\langle\psi_n|U|\psi_s^{(+)}\rangle}{E_s - E_n + \mathrm{i}\hbar\alpha}$$

$$= |\psi_s\rangle + \sum_n \frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha} |\psi_n\rangle\langle\psi_n|U|\psi_s^{(+)}\rangle$$

(7.7.4)

利用完备性$\sum\limits_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n| = 1$，从(7.7.4)式得

$$\psi_s^{(+)} = \psi_s + \frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha} U\psi_s^{(+)} \tag{7.7.5}$$

(7.7.5)式称为李普曼(Lippman)-许温格(Schwinger)方程。这是散射理论的基本方程式。利用这个方程求出 $\psi_s^{(+)}$ 后，由(7.7.2)式即可求出 T 矩阵。这个方程和格林函数法求解时给出的结果十分相似。为了和格林函数法作一个比较，用算符$(\hat{H}_0 - E_s + \mathrm{i}\hbar\alpha)$作用于(7.7.5)式两边并令 $\alpha \to 0$ 后得

$$(H_0 - E_s)\psi_s^{(+)} = -U\psi_s^{(+)} \tag{7.7.6}$$

于是可见，$\psi_s^{(+)}$ 其实就是$\hat{H} = \hat{H}_0 + U$ 的本征态，E_s 是相应的本征值。在$r \to \infty$时，$U \to 0$，$\hat{H}$ 和$\hat{H}_0$有相同的本征值，这正是弹性散射的结果。

引入 $G_+(E_s)$，令

$$G_+(E_s) = \frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha} \tag{7.7.7}$$

表示能量表象中的格林函数，则可将(7.7.5)式写成

$$\psi_s^{(+)} = \psi_s + G_+(E_s)U\psi_s^{(+)} \tag{7.7.8}$$

(7.7.8)式表示：非齐次方程(7.7.6)式的通解等于相应的齐次方程 的通解加上非齐次方程的特解。这和用格林函数法求解散射问题的结果完全相同。事实上，(7.7.8)式就是(7.4.26)式。它们之间的不同仅在于：(7.4.26)式是在坐标表象中写出来的，(7.7.8)式则是在无微扰的能量表象中写出。在$\hat{H}_0$只含动能算符时，$\hat{H}_0$表象就是动量表象。G_+ 在动量表象中的矩阵元用坐标为独立变量写

出来是

$$\langle \boldsymbol{r}|G_+|\boldsymbol{r}'\rangle = \left\langle \boldsymbol{r}\left|\frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\right|\boldsymbol{r}'\right\rangle$$
$$= \int \mathrm{d}\boldsymbol{k}'\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}''\langle \boldsymbol{r}|\boldsymbol{k}'\rangle \left\langle \boldsymbol{k}'\left|\frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\right|\boldsymbol{k}''\right\rangle \langle \boldsymbol{k}''|\boldsymbol{r}'\rangle \tag{7.7.9}$$

利用$\langle r|\boldsymbol{k}\rangle = (2\pi)^{-3/2}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}$以及

$$\left\langle \boldsymbol{k}'\left|\frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\right|\boldsymbol{k}''\right\rangle = \frac{1}{E_s - \dfrac{\hbar^2 k''^2}{2m} + \mathrm{i}\hbar\alpha}\delta(\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}'') \tag{7.7.10}$$

$$E_s = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},\ \langle r|\boldsymbol{k}\rangle = \langle r|\psi_s\rangle \tag{7.7.11}$$

可以立刻得出

$$\langle \boldsymbol{r}|G_+|\boldsymbol{r}'\rangle = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}\boldsymbol{k}\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{k^2 - k'^2 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\cdot\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \tag{7.7.12}$$

(7.7.12) 其实就是(7.4.21) 式。因子$\dfrac{2m}{\hbar^2}$是因为我们现在的格林函数由(7.7.8) 式决定，(7.7.8) 式中的势场是$U(r)$，§ 7.4 中的格林函数由(7.4.15) 式定义，(7.4.15) 式中的势场是$V(r)$，而$V(r) = \dfrac{2mU(r)}{\hbar^2}$(见(7.1.7) 式)。

同样的方法可用于讨论负频散射态和驻波解。结果是：对于负频态，超前格林函数是

$$G_-(E_s) = \frac{1}{E_s - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha} \tag{7.7.13}$$

相应的李普曼 - 许温格方程是

$$\psi_s^{(-)} = \psi_s + \frac{1}{E_s - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha}U\psi_s^{(-)} \tag{7.7.14}$$

对于驻波解，格林函数是

$$G_1(E_s)=\frac{1}{2}[G_+(E_s)+G_-(E_s)]=P\left(\frac{1}{E_s-H_0}\right) \tag{7.7.15}$$

P 代表主值积分，满足

$$\lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{\omega\mp \mathrm{i}\varepsilon}=P\,\frac{1}{\omega}\mp \mathrm{i}\pi\delta(\omega) \tag{7.7.16}$$

相应的李普曼 - 许温格方程是

$$\psi_s^{(1)}=\psi_s+P\left(\frac{1}{E_s-H_0}\right)U\psi_s^{(1)} \tag{7.7.17}$$

由 T 矩阵可以直接求出微分散射截面。利用公式

$$\delta(E_k-E_k{}')=\frac{m}{\hbar^2 k}\delta(k-k') \tag{7.7.18}$$

及(7.6.14)式，可得从入射动量为 $\boldsymbol{k}$ 的状态散射到立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 的态的跃迁速率是

$$w=\sum_r\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}|C_r(t)|^2=\frac{2\pi}{\hbar}\mathrm{d}\Omega\int_0^\infty\frac{m}{\hbar^2 k}\delta(k-k')|T_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}|^2 k'^2\mathrm{d}k'\ \frac{L^3}{(2\pi)^3} \tag{7.7.19}$$

$\boldsymbol{k}'$ 是散射态粒子的动量，因子 $\frac{L^3}{(2\pi)^3}$ 是因为我们现在采用箱归一化，按(3.4.23)式，从求和变积分时引入的。完成(7.7.19)式的积分，得

$$w=\frac{mkL^3}{(2\pi)^2\hbar^3}|T_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}|^2\mathrm{d}\Omega=\frac{m^2vL^3}{(2\pi)^2\hbar^4}|T_{\boldsymbol{k}'\boldsymbol{k}}|^2\mathrm{d}\Omega \tag{7.7.20}$$

(7.7.20)式中，$|\boldsymbol{k}'|=k$，在入射粒子流中单位体积内找到一个粒子的几率是 $1/L^3$。v/L^3 是一个粒子单位时间内入射到垂直于入射流的单位面积上的几率。因此

$$\frac{\mathrm{d}N}{N}=\frac{w}{v/L^3}=\left(\frac{mL^3}{2\pi\hbar^2}\right)^2|T_{k'k}|^2\mathrm{d}\Omega \tag{7.7.21}$$

微分散射截面是

$$\sigma(\theta)=\left(\frac{mL^3}{2\pi\hbar^2}\right)^2|T_{k'k}|^2=|f(\theta)|^2 \tag{7.7.22}$$

散射振幅是

$$f(\theta)=-\frac{mL^3}{2\pi\hbar^2}T_{k'k} \tag{7.7.23}$$

§7.8 戴逊方程

散射态的基本问题是求解李普曼-许温格方程。求得 $\psi_s^{(+)}$ 后，就可得出 T 矩阵和微分散射截面。为了更便于求出 $\psi_s^{(+)}$，我们先将李普曼-许温格方程(7.7.5)写成另外的形式。以 $(E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha)$ 乘(7.7.5)式的两端，并在方程的右端加一项 $U\psi_s$ 再减一项 $U\psi_s$ 后得

$$(E_s-H+\mathrm{i}\hbar\alpha)\psi_s^{(+)}=(E_s-H+\mathrm{i}\hbar\alpha)\psi_s+U\psi_s \tag{7.8.1}$$

即

$$\psi_s^{(+)}=\psi_s+\frac{1}{E_s-H+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\psi_s \tag{7.8.2}$$

这里特别注意(7.7.5)和(7.8.2)式之间的区别。在(7.7.5)式中，分母是 H_0，态是 $\psi_s^{(+)}$，这是 H 的本征态。在(7.8.2)式中，分母是 H，态是 ψ_s，这是 H_0 的本征态。将(7.8.2)式代入(7.7.2)式，得

$$\begin{aligned}T_{rs}&=\langle\psi_r|U|\psi_s^{(+)}\rangle\\&=\langle\psi_r|U|\psi_s\rangle+\left\langle\psi_r\left|U\frac{1}{E_s-H+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\right|\psi_s\right\rangle\end{aligned} \tag{7.8.3}$$

当然，也可以用(7.7.5)式将 T_{rs} 写成另外的形式

$$
\begin{aligned}
T_{rs} &= \langle\psi_r|U|\psi_s\rangle + \left\langle\psi_r\middle|U\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\middle|\psi_s^{(+)}\right\rangle \\
&= \langle\psi_r|U|\psi_s\rangle + \left\langle\psi_r\middle|U\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\middle|\psi_s\right\rangle \\
&\quad + \left\langle\psi_r\middle|U\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\middle|\psi_s\right\rangle + \cdots
\end{aligned} \tag{7.8.4}
$$

写成算符的形式后，即

$$
T = U + U\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}T \tag{7.8.5}
$$

(7.8.5)式称为戴逊(Dyson)方程。它既可用算符形式写出，也可以用态的形式给出。由(7.7.5)式，进行反复迭代后有

$$
\psi_s^{(+)} = \psi_s + G_+(E_s)U\psi_s^{(+)} \tag{7.8.6}
$$

$$
\begin{aligned}
&= \psi_s + G_+(E_s)U\psi_s + G_+(E_s)UG_+(E_s)U\psi_s + \cdots \\
&= \frac{1}{1-G_+(E_s)U}\psi_s
\end{aligned} \tag{7.8.7}
$$

波函数的戴逊方程(7.8.7)式是玻恩级数，它一直可以作到任意级。它的一级近似就是 §7.4 中的玻恩一级近似。事实上，由(7.7.5)式，当入射波为平面波时，在箱归一化下，有

$$
T_{k'k} = \frac{1}{L^{3/2}}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}U(\boldsymbol{r})\psi_k^{(+)}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{7.8.8}
$$

代入(7.7.23)式后，得

$$
f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{r}}U(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{7.8.9}
$$

这正是玻恩近似下的(7.4.33)式。

利用形式解(7.8.2)式，可以证明，散射态满足正交归一条件。由(7.8.2)式及厄米性得

$$\begin{aligned}\langle\psi_r^{(+)}|\psi_s^{(+)}\rangle &= \left\langle \psi_r + \frac{1}{E_r - H + \mathrm{i}\hbar\alpha}U\psi_r \middle| \psi_s^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_r \middle| \psi_s^{(+)} + U\frac{1}{E_r - H - \mathrm{i}\hbar\alpha}\psi_s^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_r \middle| \psi_s^{(+)} + U\frac{1}{E_r - E_s - \mathrm{i}\hbar\alpha}\psi_s^{(+)} \right\rangle \\ &= \left\langle \psi_r \middle| \psi_s^{(+)} - \frac{1}{E_s - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha}U\psi_s^{(+)} \right\rangle \\ &= \langle\psi_r|\psi_s\rangle = \delta_{rs}\end{aligned} \tag{7.8.10}$$

同理还可证明

$$\langle\psi_r^{(-)}|\psi_s^{(-)}\rangle = \delta_{rs} \tag{7.8.11}$$

另外，还要指出，所有正频散射态$\psi_s^{(+)}$的集合，构成完备系。所有负频散射态 $\psi_s^{(-)}$ 的集合，也构成另一个完备系。

上面已经给出了算符的戴逊方程(7.8.5)式和波函数的戴逊方程(7.8.7)式。还可以建立格林函数的戴逊方程。薛定谔方程

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_k^{(+)}(\boldsymbol{r}) = V\psi_k^{(+)} \tag{7.8.12}$$

的通解是

$$\psi_k^{(+)} = \Phi_k(\boldsymbol{r}) + \psi_{sc}^{(+)}(\boldsymbol{r}) \tag{7.8.13}$$

Φ_k 是相应的齐次方程的解

$$(\nabla^2 + k^2)\Phi_k = 0 \tag{7.8.14}$$

以$(\nabla^2 + k^2 - V)$作用于(7.8.13)式两端，由(7.8.12)至(7.8.14)式可见，$\psi_{sc}^{(+)}$ 满足的方程是

$$[\nabla^2 + k^2 - V(r)]\psi_{sc}^{(+)} = V\Phi_k \tag{7.8.15}$$

定义势场 V 存在时的格林函数$\widetilde{G}^{(+)}$为

$$[\nabla^2 + k^2 - V(r)]\widetilde{G}^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{7.8.16}$$

则

$$\psi_k^{(+)}(\boldsymbol{r}) = \Phi_k + \int \widetilde{G}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')V(r')\Phi_k(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \quad (7.8.17)$$

将(7.8.16)式写成$(\nabla^2 + k^2)\widetilde{G}^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') + V(r) \times \widetilde{G}^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$，并利用无势场时的格林函数方程$(\nabla^2 + k^2)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$，得出

$$\begin{aligned}\widetilde{G}^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') &= \int G^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'')[\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'') + V(r'')\widetilde{G}^{(+)}(\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}')]\mathrm{d}\boldsymbol{r}'' \\ &= G^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + \int G^{(+)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}'')V(r'')\widetilde{G}^{(+)}(\boldsymbol{r}'',\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}''\end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned}\widetilde{G}^{(+)} &= G^{(+)} + G^{(+)}V\widetilde{G}^{(+)} \\ &= G^{(+)} + G^{(+)}VG^{(+)} + G^{(+)}VG^{(+)}VG^{(+)} + \cdots\end{aligned} \quad (7.8.18)$$

(7.8.18)是格林函数的戴逊方程。它用无相互作用的格林函数$G^{(+)}$表示有相互作用的格林函数$\widetilde{G}^{(+)}$。

*§7.9 散射矩阵(S矩阵)

为了使散射理论的公式具有更明显的对称性，在量子力学和量子场论中用得更多的是散射矩阵，或称S矩阵。下面将看到：S矩阵和T矩阵一一对应，实质上是完全一样的，不过是换了一种对称性更明显的表述方式。

由于$\psi_r^{(-)}$是完备系，我们可以将$\psi_q^{(+)}$按$\{\psi_r^{(-)}\}$展开：

$$\psi_q^{(+)} = \sum_q \psi_r^{(-)} S_{rq} \quad (7.9.1)$$

(7.9.1)式的右端不包含分立的束缚态，因为这些态都和$\psi_q^{(+)}$正交。由散射态的正交归一条件得

$$S_{rq} = \langle \psi_r^{(-)} | \psi_q^{(+)} \rangle \quad (7.9.2)$$

矩阵 S 称为散射矩阵或简称 S 矩阵。由于 H 中属于两个不同能量本征值的本征函数正交，因此 S_{rq} 在能量表象中必然是个对角矩阵。它总可写为

$$S_{rq} = \delta_{rq} + \delta(E_r - E_q)Q_{rq} \tag{7.9.3}$$

Q 是个在 $E_r = E_q$ 时无奇性的待定的矩阵。现在来求 S 矩阵和 T 矩阵的关系。利用 δ 函数的公式

$$\delta(x) = \lim_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\left(\frac{1}{x - \mathrm{i}\varepsilon} - \frac{1}{x + \mathrm{i}\varepsilon}\right) \tag{7.9.4}$$

可将(7.9.3)式表示为

$$S_{rq} = \delta_{rq} + \frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\left(\frac{1}{E_r - E_q - \mathrm{i}\hbar\alpha} - \frac{1}{E_r - E_q + \mathrm{i}\hbar\alpha}\right)Q_{rq} \tag{7.9.5}$$

将(7.7.5)，(7.9.5)和(7.7.14)式代入(7.9.1)式，整理化简后得

$$\frac{1}{E_q - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\sum_r \psi_r T_{rq} =$$

$$\frac{1}{2\pi \mathrm{i}}\left[\frac{1}{E_q - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha} - \frac{1}{E_q - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\right]\sum_r \psi_r Q_{rq}$$

$$+ \sum_r \frac{1}{E_r - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha} U\psi_r^{(-)} S_{rq} \tag{7.9.6}$$

由于 $(E - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1}$ 和 $(E - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1}$ 线性无关，(7.9.6)式成立的条件必须是等式两端这两个因子前面的系数各自相等。由 $(E - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1}$ 的系数相等得

$$Q_{rq} = -2\pi \mathrm{i} T_{rq} \tag{7.9.6}$$

$$S_{rq} = \delta_{rq} - 2\pi \mathrm{i}\delta(E_r - E_q)T_{rq} \tag{7.9.7}$$

(7.9.7)式给出了 S 矩阵和 T 矩阵的关系。若将入射波选为平面波，由(7.9.7)和(7.7.23)式得

$$S_{k'k} = \delta_{k'k} + \frac{4\pi^2 i}{kL^3}\delta(k - k')f(\theta) \tag{7.9.8}$$

(7.9.8) 式表明，微分散射截面 $f(\theta)$ 与 $|S_{k'k} - \delta_{k'k}|^2$ 成正比。另一方面，由 $(E - H_0 - i\hbar\alpha)^{-1}$ 的系数相等得

$$\begin{aligned}\frac{1}{2\pi i}\sum_j \psi_j Q_{jq} &= -\sum_r U\psi_r^{(-)} S_{rq} \\ &= -\sum_r\sum_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|U|\psi_r^{(-)}\rangle S_{rq}\end{aligned} \tag{7.9.9}$$

用 T 矩阵的厄米性

$$T_{rs} = \langle\psi_r|U|\psi_s^{(+)}\rangle = \langle\psi_s^{(-)}|U|\psi_r\rangle \tag{7.9.10}$$

及(7.9.6) 式，可将(7.9.9) 式写成

$$-\sum_j \psi_j T_{jq} = -\sum_j \psi_j\left(\sum_r T_{rj}^* S_{rq}\right) \tag{7.9.11}$$

(7.9.11) 式对任何的 ψ_j 均成立，得

$$T_{jq} = \sum_r T_{rj}^* S_{rq} \tag{7.9.12}$$

S 矩阵具有下述性质：

(1) 幺正性

S 矩阵具有幺正性，满足

$$\sum_n S_{nl}^* S_{nj} = \delta_{lj} \text{ 或} \sum_n S_{ln} S_{jn}^* = \delta_{lj} \tag{7.9.13}$$

为证实(7.9.13) 式，利用定义(7.9.2) 得

$$\begin{aligned}\sum_n S_{nl}^* S_{nj} &= \sum_n \langle\psi_n^{(-)}|\psi_l^{(+)}\rangle^* \langle\psi_n^{(-)}|\psi_j^{(+)}\rangle \\ &= \sum_n \langle\psi_l^{(+)}|\psi_n^{(-)}\rangle\langle\psi_n^{(-)}|\psi_j^{(+)}\rangle \\ &= \langle\psi_l^{(+)}|\psi_j^{(+)}\rangle = \delta_{lj}\end{aligned} \tag{7.9.14}$$

(7.9.13) 式的第二式可用同样方法证明。

(2) S 矩阵和演化算符的关系

为讨论 S 矩阵和波函数演化算符的关系，我们来重新考虑跃迁几率振幅的公式(7.6.9)式。在(7.6.9)式中令 $t_0 \to -\infty, \alpha \to 0, t \to +\infty$ 得

$$
\begin{aligned}
C_r(+\infty) &= \frac{-\mathrm{i}}{\hbar} T_{rq} \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega_{rq} t' + \alpha t'} \mathrm{d}t' + \delta_{rq} \\
&= -\frac{2\pi\mathrm{i}}{\hbar} T_{rq} \delta(\omega_{rq}) + \delta_{rq}
\end{aligned} \tag{7.9.15}
$$

比较(7.9.15)及(7.9.7)式得

$$
C_r(+\infty) = S_{rq} \tag{7.9.16}
$$

按定义，演化算符 U 满足

$$
\psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \psi(t_0) \tag{7.9.17}
$$

$C_r(+\infty)$ 的物理意义是，它表示 $t \to -\infty$ 时，初态为 ψ_q，经相互作用及演化算符作用后，至 $t \to +\infty$ 时跃迁到末态 ψ_r 的几率振幅，即

$$
C_r(+\infty) = \langle \psi_r | \hat{U}(+\infty, -\infty) | \psi_q \rangle = S_{rq} \tag{7.9.18}
$$

$$
\hat{S} = \hat{U}(+\infty, -\infty) \tag{7.9.19}
$$

(7.9.19)式表示，S 矩阵对应的算符等于体系从 $t \to -\infty$ 开始，经散射后，演化到 $t \to +\infty$ 的演化算符。算符 $\hat{S}$ 称为幺正散射算符。它的矩阵元 S_{rq} 表示若体系在 $t \to -\infty$ 时处在无微扰的本征态 ψ_q，经过散射和相互作用后，在 $t \to +\infty$ 时体系处在 ψ_r 态的几率振幅。S 矩阵与体系的性质，体系的哈密顿算符有关，因为演化算符 $\hat{U}$ 决定于体系的哈密顿算符 $\hat{H}$。

(3) S 矩阵的转动不变性和分波法

对于辏力场，体系具有空间转动不变性。当对整个体系作一个空间转动时，初态动量和末态动量之间的夹角不变、散射振幅、微分散射截面不变。因此 S 矩阵具有空间转动不变性。

由于在空间转动中，先转过角度 θ_1，再转过角度 θ_2 与同时转过

角度 $\theta_1 + \theta_2$ 的结果相同，因此，转动算符 U_R 满足

$$\hat{U}_R(\theta_1)\hat{U}_R(\theta_2) = \hat{U}_R(\theta_1 + \theta_2) \tag{7.9.20}$$

在 §6.10 中曾说过，它的一般形式是

$$\hat{U}_R = \exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{n}\boldsymbol{J}\theta\right) \tag{7.9.21}$$

$\boldsymbol{J}$ 是角动量，θ 是转角。S 矩阵的转动不变性可以表示为

$$\langle U_R\boldsymbol{k}'|S|U_R\boldsymbol{k}\rangle = \langle\boldsymbol{k}'|S|\boldsymbol{k}\rangle \tag{7.9.22}$$

(7.9.22) 式表示 S 矩阵只依赖于 $\boldsymbol{k}$ 和 $\boldsymbol{k}'$ 之间的夹角，与 $\boldsymbol{k}$ 原来的方向无关。因此，S 矩阵只能是能量和初、末态动量之间夹角的函数。对弹性散射，动能不变，S 矩阵可写成

$$\langle\boldsymbol{k}'|S|\boldsymbol{k}\rangle = \delta(k - k')\sum_{l=0}^{\infty}F_l(k)P_l(\cos\theta) \tag{7.9.23}$$

(7.9.23) 式中 $F_l(k)$ 是待定系数。它可以由 S 矩阵的幺正性决定。对于连续谱，幺正条件(7.9.13) 式是

$$\int\langle\boldsymbol{k}'|S|\boldsymbol{k}''\rangle\langle\boldsymbol{k}|S|\boldsymbol{k}''\rangle^*\mathrm{d}\boldsymbol{k}'' = \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \tag{7.9.24}$$

将(7.9.23) 式代入(7.9.24) 式得

$$k^2\delta(k - k')\sum_{l=0}^{\infty}\frac{4\pi}{2l+1}|F_l(k)|^2P_l(\cos\theta) = \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \tag{7.9.25}$$

将(7.9.25) 式与 δ 函数的表示式

$$\delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = \frac{\delta(k - k')}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos\theta) \tag{7.9.26}$$

相比较，准确到一个位相因子，得

$$F_l(h) = \frac{2l+1}{4\pi k^2}\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l} \tag{7.9.27}$$

将(7.9.27)式代入(7.9.23)式后，我们得到 S 矩阵的表达式是

$$\langle \boldsymbol{k}' | S | \boldsymbol{k} \rangle = \delta(k - k') \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi k^2} e^{2i\delta_l} P_l(\cos\theta) \tag{7.9.28}$$

注意从箱归一化的(7.9.8)式过渡到连续谱的表示式(7.9.28)式时，需乘上因子 $\frac{L^3}{(2\pi)^3}$，即

$$\langle \boldsymbol{k}' | S | \boldsymbol{k} \rangle = \frac{L^3}{(2\pi)^3} S_{k'k}, \delta(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') = \frac{L^3}{(2\pi)^3} \delta_{k'k},$$

得

$$\langle \boldsymbol{k}' | S | \boldsymbol{k} \rangle = \delta(k - k') \left[\sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi k^2} P_l(\cos\theta) + \frac{i}{2\pi k} f(\theta) \right] \tag{7.9.29}$$

比较(7.9.28)和(7.9.29)式，解出 $f(\theta)$ 后得

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin\delta_l P_l(\cos\theta)$$

这正是分波法的结果(7.2.18)式。由此得出结论：分波法的结果实际上是 S 矩阵具有幺正性和具有转动不变性的推论。

(4) S 矩阵的幺正性和光学定理

将 S 矩阵的表示式(7.9.7)式代入幺正性表示式(7.9.13)式后，得出

$$2\pi \sum_n \delta(E_n - E_l) T_{nl}^* T_{nj} = i(T_{lj} - T_{jl}^*) \tag{7.9.30}$$

将 T 矩阵和散射振幅的关系式(7.7.23)式代入上式，并注意将求和变成积分时需乘上 $\frac{L^3}{(2\pi)^3}$ 因子，有

$$2\pi \frac{2\pi\hbar^2}{mL^3} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int f_{kk''}^* f_{k'k''} \frac{m}{\hbar^2 k''} \delta(k'' - k) k''^2 dk'' d\Omega'' = -i[f_{k'k} - f_{kk'}^*]$$

即

$$\int f_{kk'}^{*} f_{k'k} \mathrm{d}\Omega'' = \frac{4\pi}{k} \frac{f_{k'k} - f_{kk'}^{*}}{2\mathrm{i}} \tag{7.9.31}$$

在 $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}'$ 的特殊情况下，我们得到总散射截面

$$Q = \int |f_{kk'}|^2 \mathrm{d}\Omega^2 = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im} f_{kk} = \frac{4\pi}{k}\mathrm{Im} f(0) \tag{7.9.32}$$

这正是光学定理(7.2.26)式。

(5) S 矩阵的时间反演对称性

引入时间反演算符 $\hat{T}$，在 $\hat{T}$ 作用下，时间 $t \to -t$，有

$$\hat{T}\, \boldsymbol{r}\, \hat{T}^{-1} = \boldsymbol{r} \tag{7.9.33}$$

$$\hat{T}\, \boldsymbol{p}\, \hat{T}^{-1} = -\boldsymbol{p} \tag{7.9.34}$$

$$\hat{T}\, \boldsymbol{J}\, \hat{T}^{-1} = -\boldsymbol{J} \tag{7.9.35}$$

在时间反演下，坐标 $\boldsymbol{r}$ 不变，动量 $\boldsymbol{p}$ 和角动量 $\boldsymbol{J}$ 反号。将时间反演算符作用在正频散射态 $\psi_k^{(+)}$ 得

$$\begin{aligned} \hat{T}\, \psi_k^{(+)} &= \psi_{-k} + \frac{1}{E_k - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha} TUT^{-1}T\psi_k^{(+)} \\ &= \psi_{-k} + \frac{1}{E_k - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha} U\psi_{-k}^{(-)} = \psi_{-k}^{(-)} \end{aligned} \tag{7.9.36}$$

因此

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{k}' | S | \boldsymbol{k} \rangle &= \langle \psi_{k'}^{(-)} | \psi_k^{(+)} \rangle = \langle \hat{T}\, \psi_{k'}^{(-)} | \hat{T}\, \psi_k^{(+)} \rangle^{*} \\ &= \langle \psi_{-k}^{(-)} | \psi_{-k'}^{(+)} \rangle = \langle -\boldsymbol{k} | S | -\boldsymbol{k}' \rangle \end{aligned} \tag{7.9.37}$$

(7.9.37)式表示时间反演后粒子的路径反转。而散射振幅

$$f_{kk'} = f_{-k-k'} \tag{7.9.38}$$

* §7.10 复势场中的散射和光学势

从本节开始，我们将讨论非弹性散射。在分波法中曾指出，辏力场中的散射经过将入射波作分波处理后，最后归结为计算各个分波的散射相移。显然，以前算出的各分波的散射相移δ_l全部是实数。现在先讨论，假如算出的散射相移是复数时，会出现什么样的物理结果。

按分波法，散射后的波函数在无穷远处的渐近行为是

$$
\begin{aligned}
\psi \xrightarrow[r\to\infty]{} & \mathrm{e}^{\mathrm{i}kz} + f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} \\
= & \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{i}^l \frac{\sin\left(kr - \frac{l}{2}\pi\right)}{kr} P_l(\cos\theta) + f(\theta,\varphi)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} \\
= & \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{i}^l \frac{\sin\left(kr - \frac{l}{2}\pi\right)}{kr} P_l(\cos\theta) \\
& + \frac{1}{2\mathrm{i}k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}-1)P_l(\cos\theta)\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}}{r} \\
= & \sum_{l=0}^{\infty}\frac{\mathrm{i}^{(l+1)}}{2k}(2l+1) \\
& \times\left[\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\left(kr-\frac{l}{2}\pi\right)}}{r} - \frac{\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}}{r}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\left(kr-\frac{l}{2}\pi\right)}\right]P_l(\cos\theta) \qquad (7.10.1)
\end{aligned}
$$

(7.10.1)式右端的第一项表示沿r方向的入射波，第二项表示沿r方向的出射波。因此，沿r方向的出射粒子流和入射粒子流之比是

$$j_r^{\text{out}}/j_r^{\text{in}} = |\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_l}|^2 \qquad (7.10.2)$$

当势场$V(r)$为实数场时，δ_l是实数，$j_r^{\text{out}} = j_r^{\text{in}}$，入射流和出射流相等，散射是弹性的。若$\delta_l$是复数，$\delta_l = \delta_l^{(1)} + \mathrm{i}\delta_l^{(2)}$，则

$$\frac{j_r^{\text{out}}}{j_r^{\text{in}}} = \mathrm{e}^{-4\delta_l^{(2)}} \qquad (7.10.3)$$

出射流和入射流不相等，必然有一部分粒子离开弹性散射道而进入其他反应道。这种散射是非弹性散射。因此，如果势场是复数，相移 δ_l 是复数，就表示散射是非弹性的。

为进一步看清复势场的情况，作为例子，我们讨论复势阱。取势场为复数常势阱，即

$$U = \begin{cases} -U_0(1+\mathrm{i}\zeta) & r \leqslant a \\ 0 & r > a \end{cases} \tag{7.10.4}$$

则相应于(7.3.2)式的薛定谔方程为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} + \kappa^2 u = 0 & r \leqslant a \\ \dfrac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}r^2} + k^2 u = 0 & r > a \end{cases} \tag{7.10.5}$$

式中

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar},\ \kappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(E + U_0 + \mathrm{i}U_0\zeta)} \equiv \kappa_1 + \mathrm{i}\kappa_2 \tag{7.10.6}$$

为方便起见，只讨论 $l = 0$ 分波。在复势阱内的波函数是

$$u = B_1 \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\kappa r} + B_2 \mathrm{e}^{\mathrm{i}\kappa r} \quad r \leqslant a \tag{7.10.7}$$

由 $u(0) = 0$ 得 $B_1 = -B_2 = B$，复势阱内的波函数是

$$u = B\left(e^{-\mathrm{i}\kappa_1 r + \kappa_2 r} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}\kappa_1 r - \kappa_2 r}\right) \quad r \leqslant a \tag{7.10.8}$$

(7.10.8)式右端第一项，表示势阱中入射波；第二项表示势阱中的出射波。由于出射波中含有因子 $\mathrm{e}^{-\kappa_2 r}$，当 r 增加时，出射波的振幅指数下降，它的强度正比于 $\mathrm{e}^{-2\kappa_2 r}$。这说明波被复势阱散射时，一部分被吸收了。复势阱相当于一种吸收系数为 $2\kappa_2$ 的介质。由于部分波被吸收，这种散射必然是非弹性散射。

下面讨论一个全吸收模型。假定进入复势阱中的波被全部吸收，复势阱中只有入射波，没有反射波。(7.10.8)式变为

$$u = B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\kappa r} \quad r \leqslant a \tag{7.10.9}$$

而由(7.10.5)式，复势阱外的波函数是

$$u = \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}(kr+\delta_0)} - \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(kr+\delta_0)}}{2\mathrm{i}} \quad r > a \tag{7.10.10}$$

波函数及其微商在 $r = a$ 处连续的条件给出

$$Be^{-\mathrm{i}\kappa a} = \frac{\mathrm{i}}{2}\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ka+\delta_0)} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ka+\delta_0)}\right] \tag{7.10.11}$$

$$-\mathrm{i}\kappa Be^{-\mathrm{i}\kappa a} = -\mathrm{i}k\frac{\mathrm{i}}{2}\left[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ka+\delta_0)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ka+\delta_0)}\right] \tag{7.10.12}$$

两式相除后得

$$-\mathrm{i}\kappa = -\mathrm{i}k\frac{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ka+\delta_0)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ka+\delta_0)}}{\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(ka+\delta_0)} - \mathrm{e}^{\mathrm{i}(ka+\delta_0)}} \tag{7.10.13}$$

由此解得

$$\mathrm{e}^{\mathrm{i}\delta_0} = \left(\frac{\kappa - k}{\kappa + k}\right)^{1/2}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}ka} \tag{7.10.14}$$

将(7.10.14)式代入(7.10.11)式后，可得

$$B = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\kappa a}\frac{\mathrm{i}k}{\sqrt{\kappa^2 - k^2}} \tag{7.10.15}$$

出射粒子流与入射粒子流之比是

$$\frac{j_r^{\mathrm{out}}}{j_r^{\mathrm{in}}} = |\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_0}|^2 = \left|\frac{\kappa - k}{\kappa + k}\right|^2 < 1 \tag{7.10.16}$$

(7.10.16)式表明，出射粒子流小于入射粒子流，粒子被吸收了。吸收的部分是 $1 - |\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\delta_0}|^2 = \dfrac{4\kappa k}{(\kappa + k)^2}$。于是，复势阱的物理图象相当于：在阱外，粒子在一种稀薄介质中运动，它的波矢为 $\boldsymbol{k}$；在阱内，粒子在一种稠密的吸收介质中运动，相应的波矢是 $\boldsymbol{\kappa}$。因而这种模型称为光学模型，复势场也称为光学势。在原子核物理中常用

这种模型讨论粒子被核散射和吸收问题。

* §7.11 非弹性散射的一般理论

与弹性散射不同，非弹性散射不仅涉及平动能的交换，而且还涉及体系内部状态的变化。因此，一般说来，它与体系的内部状态有关。考虑一个质量为m的入射粒子被靶A散射，以ξ记靶A的内部自由度，$\boldsymbol{r}$记入射粒子的坐标。设靶的质量远远大于入射粒子的质量，因此质心系的中心就在靶上。粒子和靶这个总体系的哈密顿算符是

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{H}(\xi) + U(\boldsymbol{r},\xi) \tag{7.11.1}$$

式中，右端第一项是入射粒子的动能，第二项是靶的哈密顿函数，第三项是粒子和靶的相互作用能。$\hat{H}(\xi)$ 的本征方程是

$$\hat{H}(\xi)\varphi_b(\xi) = \varepsilon_b\varphi_b(\xi) \tag{7.11.2}$$

设$\hat{H}(\xi)$ 的本征值 ε_b，本征函数 $\varphi_b(\xi)$ 已知，则

$$\hat{H}_a = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{H}(\xi) \tag{7.11.3}$$

的本征值和本征函数分别是

$$E_{bq} = \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \tag{7.11.4}$$

$$\Phi_{bq} = \varphi_b(\xi)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7.11.5}$$

相应的正交归一条件是

$$\frac{1}{(2\pi)^3}\sum_b\int\varphi_b(\xi)\varphi_b^*(\xi')\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\mathrm{d}\boldsymbol{q} = \delta(\xi-\xi')\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{7.11.6}$$

假定体系的初态即入射波态为

$$\Phi_a \equiv \Phi_{0k_a} = \varphi_0(\xi)e^{i\boldsymbol{k}_a\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7.11.7}$$

它相应于靶开始时处在基态，而入射粒子和靶的相对动量是$\boldsymbol{k}_a$。体系初态的能量是$E_a = \varepsilon_0 + \dfrac{\hbar^2k_a^2}{2m}$，体系的薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r},\xi) = E\psi(\boldsymbol{r},\xi) \tag{7.11.8}$$

经散射后，靶的状态由φ_0变为φ_b，入射粒子的动量由$\boldsymbol{k}_a$变为$\boldsymbol{k}_b$，因而末态是

$$\Phi_b = \varphi_b(\xi)e^{i\boldsymbol{k}_b\cdot\boldsymbol{r}} \tag{7.11.9}$$

相应的能量是$E_b = \varepsilon_b + \dfrac{\hbar^2k_b^2}{2m}$，由于能量守恒，$E_a = E_b$，因此散射后粒子对靶相对运动的能量是

$$\frac{\hbar^2k_b^2}{2m} = \varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2k_a^2}{2m} \tag{7.11.10}$$

不同的末态用不同的量子数b标记。散射后体系可能出现的状态称为散射的道。当初态和末态的能量满足

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_b - \frac{\hbar^2k_a^2}{2m} \geqslant 0 \tag{7.11.11}$$

时，这些散射道称为*开放的*。粒子在开放道中经散射后的动能为正，它可以运动到无穷远处，对应实际的散射过程。反之，若

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_b - \frac{\hbar^2k_a^2}{2m} < 0 \tag{7.11.12}$$

则相应的这些散射道是封闭的。综合上述，非弹性散射过程中波函数在$r\to\infty$时的标准形式是：

$$\psi(\boldsymbol{r},\xi) \xrightarrow[r\to\infty]{} \varphi_0(\xi)e^{i\boldsymbol{k}_a\cdot\boldsymbol{r}} + \sum_b A_{ba}\varphi_b(\xi)\frac{e^{ik_br}}{r} \tag{7.11.13}$$

求解薛定谔方程(7.11.8)式,并将求得的波函数在 $r\to\infty$ 时的渐近行为与(7.11.13)式比较,求出相当于开放道 b 中的 A_{ba},就可给出散射振幅以及微分散射截面。

现在用格林函数法求解。先求非弹性散射的格林函数。将(7.11.8)式改写为

$$\left(E_a - \hat{H}(\xi) + \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\psi(\boldsymbol{r},\xi) = U(\boldsymbol{r},\xi)\psi(\boldsymbol{r},\xi) \tag{7.11.14}$$

定义相应的格林函数为

$$(E_a - \hat{H}_a)G(\boldsymbol{r},\xi;\boldsymbol{r}',\xi') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(\xi-\xi') \tag{7.11.15}$$

$\hat{H}_a$ 的本征方程是

$$\hat{H}_a\Phi_{bq} = E_{bq}\Phi_{bq} \tag{7.11.16}$$

用 §7.7 的方法可得出满足(7.11.15)式的正频的格林函数是

$$G^{(+)}(\boldsymbol{r},\xi;\boldsymbol{r}',\xi') = \frac{\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta(\xi-\xi')}{E_a - H_a + \mathrm{i}\hbar\alpha} = \sum_{(+)} g_b^{(+)} \tag{7.11.17}$$

$$\begin{aligned} g_b^{(-)} &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{\Phi_{bq}(\boldsymbol{r},\xi)\Phi_{bq}^*(\boldsymbol{r}',\xi')}{E_a - E_{bq} + \mathrm{i}\hbar\alpha}\mathrm{d}\boldsymbol{q} \\ &= \frac{m}{4\pi^3\hbar^2}\varphi_b(\xi)\varphi_b^*(\xi')\int \frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}}{k_b^2 - q^2 + \mathrm{i}\hbar\alpha}\mathrm{d}\boldsymbol{q} \end{aligned} \tag{7.11.18}$$

式中

$$k_b^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\left(\varepsilon_0 - \varepsilon_b + \frac{\hbar^2 k_a^2}{2m}\right) \tag{7.11.19}$$

对于开放道,$k_b^2 > 0$,极点在实轴。用 §7.4 的回路积分可以证明这

时有

$$\lim_{\alpha\to 0}\frac{1}{(2\pi)^3}\int\frac{e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}}{k_b^2-q^2+i\hbar\alpha}d\boldsymbol{q}=-\frac{e^{ik_b|\boldsymbol{r}|}}{4\pi|\boldsymbol{r}|}\quad(7.11.20)$$

因此开放道的格林函数是

$$g_b^{(+)}(\boldsymbol{r},\xi;\boldsymbol{r}',\xi')=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\varphi_b(\xi)\varphi_b^*(\xi')\frac{e^{ik_b|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$$

$$(7.11.21)$$

方程(7.11.14)式的解是

$$\begin{aligned}\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r},\xi)=\Phi_a&-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\sum_b\varphi_b(\xi)\\&\times\int\varphi_b^*(\xi')\frac{e^{ik_b|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}U(\boldsymbol{r}',\xi')\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}',\xi')d\xi'd\boldsymbol{r}'\\&+\sum_{b'}\int g_{b'}^{(+)}(\boldsymbol{r},\xi;\boldsymbol{r}',\xi')U(\boldsymbol{r}',\xi')\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r}',\xi')d\xi'd\boldsymbol{r}'\end{aligned}$$

$$(7.11.22)$$

(7.11.22)式中第一个求和b对所有可能的开放道,即实际的散射道和反应道进行, 第二个求和 b' 对所有可能的封闭道进行。(7.11.22)式可以写成李普曼-许温格方程的形式

$$\psi_a^{(+)}=\Phi_a+[E_a-\hat{H}_a+i\hbar\alpha]^{-1}U\psi_a^{(+)}\quad(7.11.23)$$

当然,对于实际情况,(7.11.22)式的第二个对封闭道的求和不必考虑。

现在来求散射振幅和微分散射截面。为此,须将(7.11.22)式与标准形式(7.11.13)式比较,而且只须要考虑开放道,因为只有开放道的粒子才具有动能并且可以散射到无穷远处。对足够大的r,$k_b|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\approx k_br-\boldsymbol{r}_b\cdot\boldsymbol{r}'$,$\boldsymbol{k}_b$是$\boldsymbol{r}$方向的波矢。比较(7.11.13)和(7.11.22)式得

$$A_{ba}=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\varphi_b^*(\xi)e^{-i\boldsymbol{k}_b\cdot\boldsymbol{r}}U(\boldsymbol{r},\xi)\psi_a^{(+)}(\boldsymbol{r},\xi)d\boldsymbol{r}d\xi$$

$$= -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\langle\Phi_b|U|\psi_a^{(+)}\rangle \qquad (7.11.24)$$

A_{ba} 表示从 Φ_a 态散射到 $\Phi_b=\varphi_b(\xi)\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_b\cdot\boldsymbol{r}}$ 态的散射振幅。

这里要特别指出，如果要找粒子从 $a\to b$ 的散射所对应的微分散射截面，必须对(7.11.13)式乘上 $\varphi_b^*(\xi)$ 后并对 ξ 积分，因为粒子的微分散射截面只涉及粒子从 $a\to b$ 态，而不涉及靶。注意对非弹性散射，$\boldsymbol{k}_a$ 与 $\boldsymbol{k}_b$ 不仅方向而且数值都可以不相等。取单位时间，垂直于入射方向单位面积的入射粒子流的密度是 $v_a=\hbar k_a/m$，单位时间散射到 $\boldsymbol{k}_b$ 方向立体角 $\mathrm{d}\Omega$ 处的散射粒子流是 $\frac{\hbar k_b}{m}|A_{ba}(\theta)|^2\mathrm{d}\Omega$，则微分散射截面是

$$\begin{aligned}\mathrm{d}\sigma_{ba} &= \frac{k_b}{k_a}|A_{ba}(\theta)|^2\mathrm{d}\Omega \\ &= \frac{m^2k_b}{(2\pi\hbar^2)^2k_a}|\langle\Phi_b|U|\psi_a^{(+)}\rangle|^2\mathrm{d}\Omega\end{aligned} \qquad (7.11.25)$$

将(7.11.25)式乘上入射粒子流密度后，得到单位时间散射到立体角元 $\mathrm{d}\Omega$ 的粒子数是

$$\mathrm{d}P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\Phi_b|U|\psi_a^{(+)}\rangle|^2\mathrm{d}\rho_b \qquad (7.11.26)$$

式中

$$\mathrm{d}\rho_b = \frac{m\hbar k_b\mathrm{d}\Omega}{(2\pi\hbar)^3} \qquad (7.11.27)$$

表示单位体积，单位能量间隔内末态的数目。

(7.11.25)及(7.11.26)式是决定微分散射截面或散射粒子数目的准确的公式。如果入射粒子是高能粒子，可以用玻恩近似，准确到一级，将(7.11.25)及(7.11.26)式中的 $\psi_a^{(+)}$ 用零级近似波函数 Φ_a 代替：

$$\mathrm{d}\sigma_{ba}^{(B)} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2\frac{k_b}{k_a}|\langle\Phi_b|U|\Phi_a\rangle|^2\mathrm{d}\Omega \qquad (7.11.28)$$

$$\mathrm{d}P_{ba}^{(B)} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle\Phi_b|U|\Phi_a\rangle|^2\mathrm{d}\rho_b \tag{7.11.29}$$

式中

$$\langle\Phi_b|U|\Phi_a\rangle = \int U_{b0}(r)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\boldsymbol{k}_b-\boldsymbol{k}_a)\boldsymbol{r}}\mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{7.11.30}$$

$$U_{b0} = \int\varphi_b^*(\xi)U(\boldsymbol{r},\xi)\varphi_0(\xi)\mathrm{d}\xi \tag{7.11.31}$$

* §7.12 扭曲波近似

在许多情况下，相互作用势可以分成两部分。例如，带电粒子被原子核散射，带电粒子与核之间的相互作用，既有核力势，也有库仑势。在这种情况下，常常须要将两部分相互作用分开考虑。本节将讨论存在两种相互作用时的散射理论。

设体系的哈密顿算符可写成

$$H = H_0 + U_A + U_B \tag{7.12.1}$$

由公式(7.6.14)及(7.7.2)式得出，单位时间从态 Φ_a 经散射后跃迁到 Φ_b 的跃迁几率是

$$w_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar}|T_{ba}|^2\delta(E_b - E_a) \tag{7.12.2}$$

$$T_{ba} = \langle\Phi_b|U_A + U_B|\psi_a^{(+)}\rangle \tag{7.12.3}$$

$\psi_a^{(+)}$ 满足李普曼－许温格方程

$$\psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1}(U_A + U_B)\psi_a^{(+)} \tag{7.12.4}$$

引入函数 $\varphi_b^{(-)}$，它只被场 U_B 作用，满足

$$\varphi_b^{(-)} = \Phi_b + (E_a - H_0 - \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1}U_B\varphi_b^{(-)} \tag{7.12.5}$$

将(7.12.5)式代入(7.12.3)式得

$$T_{ba} = \langle \varphi_b^{(-)} | U_A | \psi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | U_B | \psi_a^{(+)} \rangle$$
$$- \langle \varphi_b^{(-)} | U_B (E_a - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} (U_A + U_B) | \psi_a^{(+)} \rangle \tag{7.12.6}$$

将(7.12.4)式代入(7.12.6)式的最后一项后得

$$T_{ba} = \langle \varphi_b^{(-)} | U_A | \psi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | U_B | \Phi_a \rangle \tag{7.12.7}$$

现在来看看(7.12.7)式右端第一项和第二项的物理意义。先看第二项，令

$$T_{ba}(B) \equiv \langle \varphi_b^{(-)} | U_B | \Phi_a \rangle = \langle \Phi_b | U_B | \varphi_a^{(+)} \rangle \tag{7.12.8}$$

$T_{ba}(B)$决定从Φ_a态只在相互作用势U_B作用下跃迁到Φ_b态的几率振幅。式中

$$\varphi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} U_B \varphi_a^{(+)} \tag{7.12.9}$$

再看(7.12.7)式右端的第一项。为此，先利用(7.8.2)式将(7.12.4)式改写为

$$\psi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 - U_A - U_B + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} (U_A + U_B) \Phi_a \tag{7.12.10}$$

再将(7.12.9)式改写为

$$\varphi_a^{(+)} = \Phi_a + (E_a - H_0 - U_B + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} U_B \Phi_a \tag{7.12.11}$$

利用算符等式

$$\hat{A}^{-1} - \hat{B}^{-1} = \hat{A}^{-1} (\hat{B} - \hat{A}) \hat{B}^{-1} \tag{7.12.12}$$

及(7.12.11)式，可将(7.12.10)式写成

$$\psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - U_A - U_B + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1}$$
$$\times U_A [\Phi_a + (E - H_0 - U_B + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} U_B \Phi_a]$$
$$= \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - U_A - U_B + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} U_A \varphi_a^{(+)} \tag{7.12.13}$$

或者等价地写成

$$\psi_a^{(+)} = \varphi_a^{(+)} + (E_a - H_0 - U_B + \mathrm{i}\hbar\alpha)^{-1} U_A \psi_a^{(+)} \tag{7.12.14}$$

积分方程(7.12.14)式决定了一个由态 $\varphi_a^{(+)}$ 出发，受势场 U_A 散射后得出的出射波 $\psi_a^{(+)}$。因此(7.12.7)式右端第一项即矩阵元

$$T_{ba}(A) \equiv \langle \varphi_b^{(-)} | U_A | \psi_a^{(+)} \rangle \tag{7.12.15}$$

表示一个先被势场 U_B 散射或"扭曲"后的波 $\varphi_b^{(-)}$(见(7.12.5)式)再受势场 U_A 散射而得出的几率振幅。

如果采用玻恩近似，在(7.12.15)式中用零级近似 $\varphi_a^{(+)}$ 代替 $\psi_a^{(+)}$，得

$$T_{ba}^{\text{dis}}(A) = \langle \varphi_b^{(-)} | U_A | \varphi_a^{(+)} \rangle \tag{7.12.16}$$

这个跃迁矩阵元称有扭曲波近似，因为在这个矩阵元中，初态和末态都不再是平面波，而是先经势场 U_B 作用扭曲后的波 $\varphi_b^{(-)}$ 和 $\varphi_a^{(+)}$。$\varphi_b^{(-)}$ 和 $\varphi_a^{(+)}$ 分别满足积分方程(7.12.5)和(7.12.9)式。积分方程(7.12.5)式表明，$\varphi_b^{(-)}$ 是一个平面波 Φ_b 和一个经势场 U_B 作用后得出的球面波的叠加。如果 U_B 是库仑势，$\varphi_b^{(-)}$ 可以由(7.12.5)式求出。于是相互作用势的第二部分 U_A，比方是核力，就可用扭曲波近似计算(7.12.16)式，或是解积分方程(7.12.14)式，求出 $\psi_a^{(+)}$ 后，再将它代入(7.12.15)式，然后求出跃迁几率振幅 $T_{ba}(A)$。在扭曲波近似下，总的跃迁几率振幅是

$$T_{ba}^{\text{dis}} = \langle \Phi_b | U_B | \varphi_a^{(+)} \rangle + \langle \varphi_b^{(-)} | U_A | \varphi_a^{(+)} \rangle \tag{7.12.17}$$

本章小结

1. 微分散射截面 $\sigma(\theta)$ 表示一个入射粒子经散射后，散射到 θ,φ 方向单位立体角的几率。对于辏力场中的弹性散射，$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$，而 $f(\theta)$ 由

$$\psi_{r\to\infty} \to \mathrm{e}^{ikz} + f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r}$$

决定。散射问题要求的是薛定谔方程在 $r\to\infty$ 时的渐近行为，并与上式比较，决定 $f(\theta)$ 和 $\sigma(\theta)$。

2. 分波法给出的微分散射截面

$$\sigma(\theta)=\frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta)e^{i\delta_l}\sin\delta_l\right|^2$$

第 l 个分波的散射截面

$$Q_l=\frac{4\pi}{k^2}(2l+1)\sin^2\delta_l$$

总散射截面满足 $Q=\frac{4\pi}{k}\mathrm{Im}f(0)$。分波法最后归结为计算各个分波的散射相移 δ_l。对低能散射，$l\geqslant ka$ 的分波可略去。

3. 对于高能粒子的散射，可用玻恩近似处理。结果是

$$\sigma(\theta)=\frac{4m^2}{K^2\hbar^4}\left|\int_0^{\infty}rU(r)\sin Kr\mathrm{d}r\right|^2,K=2k\sin\frac{\theta}{2}。$$

4. 质心坐标系中的微分散射截面 $\sigma(\theta,\varphi)$ 与实验室坐标系中的微分散射截面的关系是

$$\sigma(\theta_0,\varphi_0)=\frac{(m_1^2+m_2^2+2m_1m_2\cos\theta)^{3/2}}{m_2^2|m_2+m_1\cos\theta|}\sigma(\theta,\varphi)。$$

5. T 矩阵 $T_{rs}=\langle\psi_r|U|\psi_s^{(+)}\rangle$，从 s 态到 r 态的跃迁速率为 $\frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_r-E_s)|T_{rs}|^2$. $|\psi_s^{(+)}\rangle$ 满足李普曼 - 许温格方程：

$$\psi_s^{(+)}=\psi_s+\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\psi_s^{(+)}=\psi_s+\frac{1}{E_s-H+\mathrm{i}\hbar\alpha}U\psi_s$$

T 矩阵的戴逊方程是

$$T=U+U\frac{1}{E_s-H_0+\mathrm{i}\hbar\alpha}T。$$

6. S 矩阵：$S_{rq}=\langle\psi_r^{(-)}|\psi_q^{(+)}\rangle=\delta_{rq}-2\pi\mathrm{i}\delta(E_r-E_q)T_{rq}$

$$S=U(+\infty,-\infty)$$

S 矩阵具有幺正性、转动不变性等各种对称性质。

7. 复势场将导致非弹性散射。在这种情况下，散射相移是复数。

8. 非弹性散射的波函数满足

$$\psi(r,\xi) \xrightarrow[r\to\infty]{} \varphi_0(\xi)e^{ik_a r} + \sum_b A_{ba}\varphi_b(\xi)\frac{e^{ik_b r}}{r}$$

散射振幅 $A_{ba} = -\dfrac{m}{2\pi\hbar^2}\langle\Phi_b|U|\psi_a^{(+)}\rangle$。

在势场可以分成两部分时，T 矩阵的计算可以用扭曲波的方法处理。

习　　题

7.1. 粒子受到势场 $U(r) = \dfrac{a}{r^2}$ 散射，求 s 分波的微分散射截面。

7.2. 慢速粒子受到势能为 $U(r) = \dfrac{a}{r^4}$ 的场散射，求 s 分波的散射截面。

7.3. 用玻恩近似法求粒子在势能 $U(r) = U_0 e^{-a^2r^2}$ 的场中散射时的散射截面。

7.4. 用玻恩近似法求粒子在势能 $U(r) = \begin{cases} \dfrac{Ze^2}{r} - \dfrac{r}{b}, & r < a \\ 0, & r \geqslant a, \end{cases}$ $b = \dfrac{a^2}{Ze^2}$，场中散射时的微分散射截面。

7.5. 考虑中子束对双原子分子 H_2 的散射。中子束沿 z 方向入射，两个氢原子核位于 $x = \pm a$ 处。中子和电子无相互作用，中子与氢原子核即质子之间的短程作用可取为

$$V(r) = -V_0[\delta(x-a)\delta(y)\delta(z) + \delta(x+a)\delta(y)\delta(z)]$$

不考虑反冲。试用玻恩近似计算散射振幅及微分截面。

7.6. 设有两个电子，自旋态分别是

$$x = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{和 } \xi = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{\theta}{2}e^{-i\varphi/2} \\ \sin\dfrac{\theta}{2}e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}$$

(i) 已知两个电子体系的波函数对电子交换具有反对称性，证明两个电子处于自旋单态($s = 0$) 和三重态($s = 1$) 的几率分别是

$$P_a = \frac{1}{2}\left(1 - \cos^2\frac{\theta}{2}\right) \text{和 } P_s = \frac{1}{2}\left(1 + \cos^2\frac{\theta}{2}\right)$$

(ii) 设有两束这样的极化电子散射，证明

$$\sigma(\theta)=\frac{1}{4}[(3+\cos\theta)\sigma_3+(1-\cos\theta)\sigma_1]$$

σ_3 和 σ_1 分别表示两个电子处于三重态和单态下的散射截面。

7.7. 一非相对论的，质量为 m 的粒子被一中心势散射，这一中心势有如下形式

$$V(r)=\frac{\hbar^2}{2m}U(r),U(r)=-2\left(\frac{\lambda}{\cosh\lambda r}\right)^2$$

其中 λ 是一个参数。这个势场有下面的性质：当 $E\to 0$ 时，截面 $\sigma(E)$ 越来越大，当 $E=0$ 时，$\sigma(E)\to\infty$，很明显，在 E 很小的条件下，$\sigma(E)$ 主要是由 s 分波贡献而来。因此低能 E 时，只需要计算 s 分波振幅就够了。与此相关，为数学上方便，方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi}{\mathrm{d}r^2}+A\phi=U(r)\phi \qquad (\text{其中 } A \text{ 是一正常数})$$

的通解是

$$\phi=\alpha(\lambda\tanh\lambda r-\mathrm{i}k)\mathrm{e}^{\mathrm{i}kr}+\beta(\lambda\tanh\lambda r+\mathrm{i}k)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kr}$$

其中 $k=\sqrt{A}$，α、β 是积分常数，记住 $\tanh x=\dfrac{\mathrm{e}^x-\mathrm{e}^{-x}}{\mathrm{e}^x+\mathrm{e}^{-x}}$，计算 $E\to 0$ 时的 $\sigma(E)$。

7.8. 一个质量为 m 的粒子在三维情形下与一球对称势作用 $V(r)=-C\delta(|\boldsymbol{r}|-a)$，即作用势是一个 δ 函数，除非粒子恰好处在与作用中心距离为 a 的位置上，否则势为零，其中 C 是个正常数。

(i) 求有一个束缚态存在时的 C 的最小值；

(ii) 考虑一个散射实验，其中粒子以低速入射到势阱中，在低入射速度极限下，求散射截面及角分布。

7.9. 考虑一个质量为 m 的粒子在一维势 $V(x)$ 上的散射。

(i) 证明 $G_E(x)=\dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}k\,\frac{\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}}{E-\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}+\mathrm{i}\alpha}$ 是能量为 E 的与时间无关的薛定谔方程在出射波边界条件下的自由粒子格林函数。

(ii) 写出一个沿正 x 方向的入射波能量本征函数所满足的积分方程，并

在玻恩近似下求势为 $V(x)=\begin{cases}V_0, |x|<a/2\\ 0, |x|>a/2\end{cases}$ 的反射几率。讨论在 E 取什么范围值时，所采用的近似准确度较高。

7.10. 考虑一个有非弹性散射存在时的量子力学散射问题。假如我们有下面的弹性散射道散射振幅的分波展开

$$f(\theta,k)=\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\frac{\eta_l e^{2i\delta_l}-1}{2ik}P_l(\cos\theta)$$

式中 $\eta_l(k),\delta_l(k)$ 是实的，且 $0\leqslant\eta_l\leqslant 1$，波数用 k 标志，θ 是散射角。对于一个给定的分波，求出用第 l 个分波非弹性散射截面 $\sigma_{in}^{(l)}$ 表示的第 l 个分波弹性散射截面的上、下限。

7.11. 讨论一个假想的中子-中子低能散射，相互作用势为

$$V(r)=\begin{cases}\boldsymbol{\sigma}_1\cdot\boldsymbol{\sigma}_2 V_0 & r\leqslant a\\ 0 & r>a\end{cases}$$

$\boldsymbol{\sigma}_1,\boldsymbol{\sigma}_2$ 是两个中子的泡利矩阵，计算总的散射截面。设入射中子及靶中子都未被极化。

7.12. 一无自旋带电粒子 A_1 束缚在一球对称态中，波函数为

$$\psi_1(\boldsymbol{r})=(\pi a)^{-3/2}e^{-r^2/2a^2}$$

若一无自旋非相对论入射粒子 A_2 与 A_1 间通过势 $V(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')=V_0 b^3\delta^3(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ 相互作用。计算在第一级玻恩近似下，A_2 被上述 A_1 束缚态弹性散射的振幅(可以不考虑整体的归一化)。假定 A_1 很重，以致其反冲能量可忽略，描绘出被散射的入射粒子的角分布 $\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$ 的形状，说明这个形状随入射能的变化？怎样用它来确定束缚态的尺度？是什么确定了测量该尺度所需要的 A_2 的最小能量？

7.13. 设有某种球对称电荷分布，电荷密度为 $\rho(r)$，具有下述性质：$r\to\infty$，$\rho(r)$ 迅速趋于零；$\int d^3x\rho(r)=0$，$\int\rho(r)r^2dr=A$，今有一束质量为 m，电荷为 e，动量为 $\boldsymbol{p}=\hbar\boldsymbol{k}$ 的粒子，沿 z 轴方向入射。受到这个电荷分布产生的静电场作用而发生散射，试用一级玻恩近似计算向前散射($\theta=0$)的微分截面。

7.14. 将 S 矩阵在动量表象中的表示式(7.9.28)式变换到轨道角动量表象中，并证明

$$\langle l'm'|S|lm\rangle = e^{2i\delta_l(k)}\delta_{m'm}。$$

7.15. 若散射势是定域可分离势$\langle \boldsymbol{r}'|V|\boldsymbol{r}''\rangle = \lambda v(r)v(r')$，写出并求解$\psi^{(+)}$的积分方程，求散射振幅和这种势场下的玻恩近似。

第八章　多体问题

迄今为止，我们的讨论基本上局限于单粒子体系。本章将把讨论推广到多粒子体系。自然界实际存在的体系一般都是多粒子体系。因此量子力学多体问题的研究不仅有巨大的理论意义，而且有极大的实际价值。

但是，应该指出，量子力学的多体问题远比单体问题复杂。这不仅因为，当粒子之间具有相互作用时，多粒子体系的薛定谔方程一般无法求解，通常只能借助各种近似方法，按体系的各种不同性质以及和实验比较时要求的精确度，求近似解。而且还因为，多粒子体系，特别是全同粒子体系，还具有新的单粒子体系所没有的特性。而这些特性又要求发展一些新的处理方法，比方二次量子化方法，等等。

另外还要指出，本章的内容不同于量子统计物理学。本章只限于讨论温度为零的情况，只讨论真空平均值或者纯量子态的平均值，不涉及系综平均值，不涉及温度。

本章将先讨论全同粒子的一般特性，然后讨论两个简单的多粒子体系——氢分子和氦原子的问题，介绍海特(Heitler)-伦敦(London)理论，托马斯(Thomas)-费米(Fermi)方法。再进一步讨论研究全同粒子体系最重要的表象——粒子数表象，介绍二次量子化方法。以及自洽场理论，哈特利(Hartree)-福克(Fock)近似，巴丁(Bardeen)-库柏(Cooper)-许瑞弗(Schriffer)超导理论，玻戈留博夫(Bogoliubov)-华拉亭(Valatin)u、v正则变换方法，这是非微扰理论中最重要的方法之一。另外，还将介绍超流理论和近似二次量子化方法。本章的许多理论和方法，即使现在，仍然在许多领域中有重要的实用价值。

§8.1 全同粒子的性质

我们称质量、电荷、自旋、同位旋以及其他所有内禀固有属性完全相同的粒子为**全同粒子**。例如所有的电子是全同粒子，所有质子是全同粒子，但质子和电子不是全同粒子。

全同粒子的最重要的特点是：在同样的物理条件下，它们的行为完全相同。因而用一个全同粒子代换另一个粒子，不引起物理状态的变化。

在经典力学中，即使是全同粒子，也总是可以区分的。因为我们总可以从粒子运动的不同轨道来区分不同的粒子。在量子力学中，由于波粒二象性，和每个粒子相联系的总有一个波。随着时间的变化，波在传播过程中总会出现重叠。在两个波重叠在一起的区域，无法区分哪个是第一个粒子的波，哪个是第二个粒子的波。也就是说，无法区分哪个是第一个粒子，哪个是第二个粒子。因此，全同粒子在量子力学中是不可区分的。我们不能说哪个是第一个粒子，哪个是第二个粒子。全同粒子的不可区分性，在量子力学中称为**全同性原理**。

从全同性原理出发，可以推知，由全同粒子组成的体系具有下述性质：

(1) 全同粒子体系的哈密顿算符具有交换对称性。

讨论一个由 N 个全同粒子组成的体系，第 i 个粒子的全部变量用 q_i 表示，q_i 包括坐标、自旋等等，体系的哈密顿算符是 $\hat{H}(q_1, \cdots q_i, \cdots q_j \cdots q_N, t)$，由于全同粒子不可区分性，将两个粒子 i 和 j 互换，体系的哈密顿算符保持不变：

$$H(q_1, \cdots q_i, \cdots q_j, \cdots, q_N, t) = H(q_1, \cdots q_j, \cdots, q_i, \cdots, q_N, t) \tag{8.1.1}$$

(8.1.1) 式表示哈密顿算符具有交换不变性。全同粒子体系的薛定谔方程是

$$i\hbar\frac{\partial \psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N,t)}{\partial t} =$$

$$H(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N,t)\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N,t) \quad (8.1.2)$$

(2) 交换算符$\hat{P}_{ij}$。

引入交换算符$\hat{P}_{ij}$,表示将第i个粒子和第j个粒子相互交换的运算：

$$\hat{P}_{ij}\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N,t) = \psi(q_1,\cdots,q_j\cdots q_i\cdots q_N,t) \quad (8.1.3)$$

ψ是任意波函数,由$\hat{H}$的交换不变性得

$$\hat{P}_{ij}\hat{H}(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N,t)\psi(q_1,\cdots,q_i,\cdots q_j\cdots q_N,t) =$$

$$\hat{H}(q_1\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N,t)\hat{P}_{ij}\psi(q_1,\cdots q_i\cdots q_j\cdots q_N,t) \quad (8.1.4)$$

即

$$[\hat{P}_{ij},\hat{H}] = 0 \quad (8.1.5)$$

交换算符P_{ij}与$\hat{H}$对易。另外,将交换算符$\hat{P}_{ij}$作用于薛定谔方程上,得

$$\hat{P}_{ij}i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{P}_{ij}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{P}_{ij}\psi \quad (8.1.6)$$

(8.1.6)式表示,若ψ是薛定谔方程的解,则$\hat{P}_{ij}\psi$也是薛定谔方程的解。有

$$P_{ij}\psi = \lambda\psi \quad (8.1.7)$$

(8.1.7)式也是交换算符的本征方程。为求出交换算符的本征值λ,利用

$$\hat{P}_{ij}^2\psi = \lambda^2\psi = \psi \quad (8.1.8)$$

得 $\lambda^2=1,\lambda=\pm 1$，即

$$P_{ij}\psi=\psi \quad (8.1.9)$$
$$(i\neq j=1,2,\cdots,N)$$
$$P_{ij}\psi=-\psi \quad (8.1.10)$$

(8.1.9) 式表示，两粒子互换时波函数不变，ψ 是 q 的对称函数。(8.1.10) 式表示，两粒子互换时波函数反号，ψ 是 q 的反对称函数。由此得出，全同粒子所组成的体系的状态只能用交换对称的波函数或交换反对称的波函数描述。$\hat{P}_{ij}$ 是守恒量，它的本征值是 ± 1。*

(3) 全同粒子体系波函数的对称性不随时间变化而变化。的确，若 $t=0$ 时波函数 $\psi(t=0)$ 是对称波函数 $\psi_s(0)$，则由于 $\hat{H}$ 交换对称，因此 $H\psi_s$ 对称，由薛定谔方程(8.1.2) 式可见，$\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 也对称。将 $\psi(t)$ 按 t 展开到一级，

$$\psi(t)=\psi_s(0)+\frac{\partial\psi}{\partial t}\Big|_{t=0}\mathrm{d}t \quad (8.1.11)$$

由 (8.1.11) 式得 $\psi(t)$ 交换对称，因为右端两项都是对称波函数。按这样的办法重复论证，可以证明以后任何时刻的波函数都是对称波函数。同理，如果 $\psi(t=0)$ 是反对称波函数 $\psi_A(0)$，则 $H\psi_A(0)$ 也是反对称波函数，$\frac{\partial\psi}{\partial t}$ 反对称，$\psi(t)$ 反对称。这就证明了描述全同粒子体系波函数的对称性不随时间的改变而改变。

(4) 玻色子和费米子。

实验证明，由电子、质子、中子这些自旋为 $\hbar/2$ 的粒子以及其他自旋为 $\hbar/2$ 的奇数倍的粒子组成的全同粒子体系，它的波函数是反对称的。这些自旋为 $\hbar/2$ 奇数倍的粒子称为费米子。在量子统计中，由费米子组成的体系服从费米 - 狄拉克统计。

实验还证明，由光子，介子等自旋为 $\hbar$ 的偶数倍的粒子组成的

* 对于空间是二维的体系，λ 可取 $e^{i\theta}$ 值，θ 可取任意值，称为任意子。

全同粒子体系，它的波函数是对称的。这些自旋为$\hbar$偶数倍的粒子称为玻色子。在量子统计中，由玻色子组成的体系服从玻色-爱因斯坦统计。

(5) 全同粒子体系的波函数，泡利原理。

先讨论由两个全同粒子组成的体系。在不考虑粒子之间相互作用的条件下，两粒子体系的哈密顿算符是

$$\hat{H}=\hat{H}_0(q_1)+\hat{H}_0(q_2) \tag{8.1.12}$$

$\hat{H}_0$ 是每个粒子的哈密顿算符，因为是全同粒子，所以两个粒子的哈密顿算符相同。$\hat{H}_0$ 的本征方程是

$$H_0(q_1)\psi_i(q_1)=\varepsilon_i\psi_i(q_1) \tag{8.1.13}$$

$$H_0(q_2)\psi_j(q_2)=\varepsilon_j\psi_j(q_2) \tag{8.1.14}$$

当第一个粒子处在 i 态，第二个粒子处在 j 态时，体系的能量是

$$E=\varepsilon_i+\varepsilon_j \tag{8.1.15}$$

体系的波函数是

$$\psi(q_1,q_2)=\psi_i(q_1)\psi_j(q_2) \tag{8.1.16}$$

$\psi(q_1,q_2)$ 满足

$$\hat{H}\psi(q_1,q_2)=E\psi(q_1,q_2) \tag{8.1.17}$$

如果将第一个粒子和第二个粒子互换，使第一个粒子处在 j 态，第二个粒子处在 i 态，则体系的能量仍由(8.1.15)式表示。但波函数是

$$\psi(q_2,q_1)=\psi_i(q_2)\psi_j(q_1) \tag{8.1.18}$$

这说明 $\psi(q_1,q_2)$ 和 $\psi(q_2,q_1)$ 对应同一个能量本征值 E，体系存在交换简并。

在$i\neq j$时，波函数(8.1.16)，(8.1.18)式既非对称波函数，也

非反对称波函数。这种波函数不能描述全同粒子体系。要描述全同粒子体系，必须将波函数作对称化或反对称化。于是有：

(a) 当 $i = j$ 时，$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$，波函数是对称波函数。

(b) 当 $i \neq j$ 时，

$$\begin{aligned}\psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_1, q_2) + \psi(q_2, q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(q_1)\psi_j(q_2) + \psi_j(q_1)\psi_i(q_2)]\end{aligned} \tag{8.1.19}$$

是对称波函数。

$$\begin{aligned}\psi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_1, q_2) - \psi(q_2, q_1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_i(q_1)\psi_j(q_2) - \psi_j(q_1)\psi_i(q_1)]\end{aligned} \tag{8.1.20}$$

是反对称波函数。由(8.1.20)式可见，若 $i = j$，即第 i 个粒子和第 j 个粒子处在同一个状态时，$\psi_A = 0$。

上述结果可以推广到由 N 个全同粒子组成的体系。若粒子间的相互作用可以忽略，则体系的哈密顿算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_0(q_1) + \cdots + \hat{H}_0(q_N) = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_0(q_i) \tag{8.1.21}$$

各个单粒子的薛定谔方程是

$$\begin{cases} H_0(q_1)\psi_i(q_1) = \varepsilon_i\psi_i(q_1) \\ H_0(q_2)\psi_j(q_2) = \varepsilon_j\psi_j(q_2) \\ \cdots \end{cases} \tag{8.1.22}$$

体系的薛定谔方程是

$$\hat{H}\psi(q_1, \cdots, q_N) = E\psi(q_1, \cdots, q_N) \tag{8.1.23}$$

体系的能级和波函数是

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{8.1.24}$$

$$\psi(q_1,\cdots,q_N)=\psi_i(q_1)\psi_j(q_2)\cdots\psi_k(q_N) \qquad (8.1.25)$$

对于由 N 个全同玻色子组成的体系，波函数是对称的，需将(8.1.25)式作对称化。对称化后的波函数是

$$\psi_S=C\sum_P P\psi_i(q_1)\psi_j(q_2)\cdots\psi_k(q_N) \qquad (8.1.26)$$

式中 P 表示 N 个粒子在波函数中的某一种排列。C 是归一常数。显然，$C=\sqrt{\prod_i n_i!/N!}$，n_i 是处在第 i 个单粒子态 ψ_i 中的粒子数。因此，

$$\psi_S=\sqrt{\frac{\prod n_i!}{N!}}\sum_P P\psi_i(q_1)\psi_j(q_2)\cdots\psi_k(q_N) \qquad (8.1.27)$$

对于由 N 个全同费米子组成的体系，波函数是反对称的。需将(8.1.25)式作反对称化。为此，我们先将二粒子体系的反对称波函数(8.1.20)式写成行列式的形式

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\psi_i(q_1) & \psi_i(q_2)\\ \psi_j(q_1) & \psi_j(q_2)\end{vmatrix} \qquad (8.1.28)$$

再将这种行列式的写法推广到 N 粒子体系

$$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_i(q_1) & \psi_i(q_2) & \cdots & \psi_i(q_N)\\ \psi_j(q_1) & \psi_j(q_2) & \cdots & \psi_j(q_N)\\ \cdots & & & \\ \psi_k(q_1) & \psi_k(q_2) & \cdots & \psi_k(q_N)\end{vmatrix} \qquad (8.1.29)$$

(8.1.29)式称为**斯莱特**(Slater)**行列式**。容易看出，斯莱特行列式是反对称的，因为任何两个粒子的交换相当于行列式中两列之间的交换，行列式必然反号。

特别重要的是，如果有两个或两个以上的粒子的状态相同，则由于行列式中有两行或两行以上相同，这个行列式必为零。这表示不能有两个或两个以上的全同费米子处在同一个状态，这个结果

称为泡利不相容原理。

应该指出，严格说来，泡利不相容原理不是什么新的原理，它只不过是粒子全同性原理，全同费米子体系具有交换反对称性的必然推论。全同性原理的含义比泡利原理广泛得多，因为它不仅适用于费米子，而且适用于玻色子。

另外，还应该补充说明的是，如果粒子之间存在相互作用，我们虽然不能把体系波函数写成单粒子波函数的形式进行对称化或反对称化，不能写成(8.1.27)式及斯莱特行列式(8.1.29)式的形式。但不等于不可以对称化或反对称化。事实上，总可以先找出$\psi(q_1,\cdots,q_N)$，然后互换波函数ψ中的粒子坐标q来进行对称化或反对称化。例如对二粒子体系，总可将波函数写成对称或反对称的波函数$\psi_S=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_1,q_2)+\psi(q_2,q_1)]$和$\psi_A=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(q_1,q_2)-\psi(q_2,q_1)]$。

当然，如果粒子只定域在空间的某一区域，描述粒子的波函数在空间上是分开的，不重叠。全同粒子的不可区分性就不重要了。这时，不必要对波函数进行对称化或反对称化。

(6) 自旋的影响。

在忽略粒子自旋和轨道相互作用的情况下，体系的波函数可以写成坐标的函数和自旋的函数的乘积。取$q=(\boldsymbol{r},s)$，$\boldsymbol{r}$表示粒子的坐标，s表示粒子的自旋，有

$$\psi(\boldsymbol{r}_1s_1,\boldsymbol{r}_2s_2,\cdots,\boldsymbol{r}_Ns_N)=\varphi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N)\chi(s_1,s_2,\cdots,s_N) \tag{8.1.30}$$

如果粒子是费米子，ψ是反对称的，于是有两种可能：一是φ对称，χ反对称；二是φ反对称，χ对称。如果粒子是玻色子，ψ对称，也有两种可能，一是φ对称，χ也对称；二是φ反对称，χ也反对称。同样的讨论可以推广到q含有自旋、坐标、同位旋，甚至颜色等多种自由度的情况。

这里一个重要的特例是，如果讨论的是两个电子组成的体系，

自旋波函数将构成反对称的单态 χ_A，由(6.9.5)式表示；对称的三重态 χ_s，由(6.9.2)，(6.9.3)和(6.9.4)式表示。它们分别和空间对称的波函数以及空间反对称的波函数相乘后，给出两电子体系的总波函数。一般说来，基态波函数 $\psi_0(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 对于空间是对称的，因此在忽略自旋轨道耦合的情况下，它的总波函数是

$$\psi(\boldsymbol{r}_1 s_1,\boldsymbol{r}_2 s_2) = \psi_0(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2)\chi_A(s_1,s_2) \tag{8.1.31}$$

§8.2　全同粒子的散射

在第七章中所讨论的散射，只考虑两个粒子并非全同粒子的情况，如果两个粒子是全同粒子，由于这两个粒子组成的体系的波函数必须具有确定的对称性，因此散射截面的计算必须考虑全同性问题。

先考虑无自旋的两个非全同粒子 A 和 B 的散射。如图8.2.1a，在质心系中，在探测器 C_1 中测量 A 粒子及 B 粒子。A 粒子出现在 C_1 的几率，微分截面是 $|f(\theta)|^2$，B 粒子在 θ 方向的散射振幅与 A 粒子在 $\pi-\theta$ 方向的散射振幅相同。散射截面是 $|f(\pi-\theta)|^2$。因此，探测器 C_1 测得粒子 A 或者 B 的几率即微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \tag{8.2.1}$$

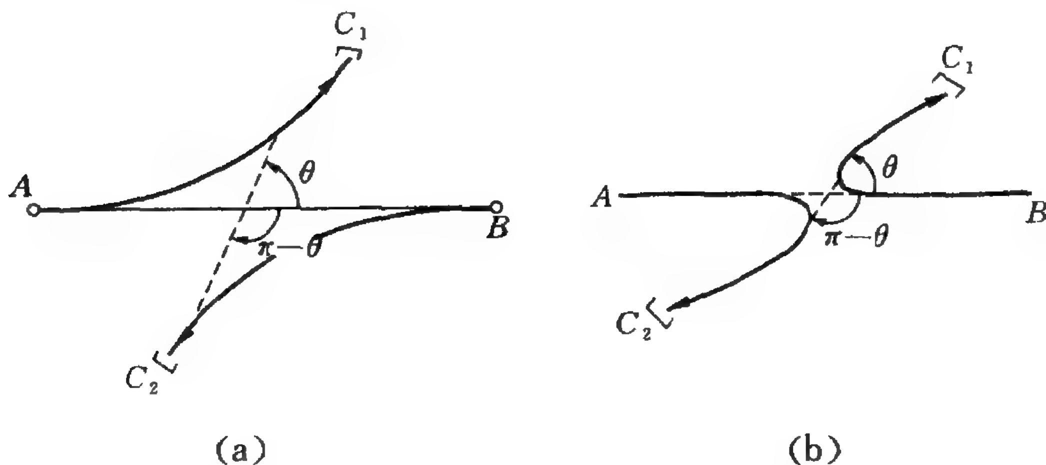


图 8.2.1　两个全同粒子的散射

再考虑两个全同玻色子 B 和 B 的散射。在质心系内，体系未对称化的散射波函数在无穷远处的渐近表示式是

$$\psi(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} \mathrm{e}^{ikz} + f(\theta)\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \tag{8.2.2}$$

式中 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$ 是两个粒子之间相对位置矢量。$\boldsymbol{r}$ 的极坐标是 $(r,\theta、\varphi)$。互换两粒子的坐标，$\boldsymbol{r}$ 变为 $-\boldsymbol{r}$，(r,θ) 变成 $(r,\pi-\theta)$，对称波函数在无穷远处的渐近表示式是

$$\psi_S(\boldsymbol{r}) \xrightarrow[r \to \infty]{} \mathrm{e}^{ikz} + \mathrm{e}^{-ikz} + [f(\theta) + f(\pi-\theta)]\frac{\mathrm{e}^{ikr}}{r} \tag{8.2.3}$$

因此 B 粒子在 θ 方向的散射振幅是 $f(\theta)+f(\pi-\theta)$，微分散射截面是

$$\begin{aligned}\sigma_S(\theta) &= |f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + f^*(\theta)f(\pi-\theta) + f(\theta)f^*(\pi-\theta) \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + 2\mathrm{Re}[f^*(\theta)f(\pi-\theta)]\end{aligned} \tag{8.2.4}$$

(8.2.4) 式表明，全同粒子与非全同粒子散射的角分布不同，全同粒子微分散射截面中出现干涉项 $2\mathrm{Re}[f^*(\theta)f(\pi-\theta)]$。当 $\theta=\pi/2$ 时，非全同粒子散射 $\sigma(\theta)=2|f(\pi/2)|^2$，全同玻色子散射 $\sigma_S(\theta)=4|f(\pi/2)|^2$。而且，由 (8.2.4) 式还可得出

$$\begin{aligned}\sigma_S\left(\frac{\pi}{2}-\eta\right) &= \left|f\left(\frac{\pi}{2}-\eta\right)+f\left(\frac{\pi}{2}+\eta\right)\right|^2 \\ &= \sigma_S\left(\frac{\pi}{2}+\eta\right)\end{aligned} \tag{8.2.5}$$

σ_S 对 $\theta=\pi/2$ 对称。

再来考虑两个全同费米子 A 和 A 的散射。同样地，我们先忽略粒子的自旋。在质心系中，交换反对称波函数在 $r\to\infty$ 时的表示式为

$$\psi_A(r) \xrightarrow[r\to\infty]{} e^{ikz} - e^{-ikz} + [f(\theta) - f(\pi-\theta)]\frac{e^{ikr}}{r} \tag{8.2.6}$$

因此，在θ方向的散射振幅是$f(\theta)-f(\pi-\theta)$，微分散射截面是

$$\begin{aligned}\sigma_A(\theta) &= |f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 - 2\mathrm{Re}[f(\theta)f^*(\pi-\theta)]\end{aligned} \tag{8.2.7}$$

现在考虑粒子的自旋。先考虑两个电子的散射，电子自旋为 1/2，总波函数$\Psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2)$是反对称波函数。如果忽略自旋轨道耦合，则

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1 s_1, \boldsymbol{r}_2 s_2) = \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\chi(s_1, s_2) \tag{8.2.8}$$

在质心系，要使Ψ反对称，可以有两种情况：一种是$\psi(\boldsymbol{r})$对称，χ反对称；另一种是$\psi(\boldsymbol{r})$反对称，χ对称。两个电子组成的自旋态，反对称态是χ_A，对应的$s=0$，是单态，由(6.9.5)式表示。对称态χ_S，是三重态，对应的$s=1$。于是有空间对称，$\sigma_S(\theta)=|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2$，自旋反对称，对应于$s=0$的单态。或者是空间反对称，$\sigma_A(\theta)=|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2$，自旋对称，对应于$s=1$的三重态。如果入射电子束和靶的电子都不极化，即它们的自旋取向都是无规则的，从统计的效果来看，有$\frac{1}{4}$几率处在单态，$\frac{3}{4}$几率处在三重态，因此，总的微分散射截面是

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \frac{1}{4}\sigma_S(\theta) + \frac{3}{4}\sigma_A(\theta) \\ &= \frac{1}{4}|f(\theta)+f(\pi-\theta)|^2 + \frac{3}{4}|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}[f^*(\theta)f(\pi-\theta) + f(\theta)f^*(\pi-\theta)]\end{aligned} \tag{8.2.9}$$

现在对(8.2.9)式作一些说明：首先$\sigma(\pi/2)=|f(\pi/2)|^2$，其

次(8.2.9)式的 $\sigma(\theta)$ 对 $\theta=\pi/2$ 也是对称的。另外，如果入射电子或靶是极化的，即自旋已经有了确定的取向，(8.2.9)式中的 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 因子将不再成立。这时的结果由表 8.2.1 表示。

表 8.2.1　极化电子的散射

入射电子自旋取向	靶电子的自旋取向	C_1 测得电子的自旋取向	C_2 测得电子的自旋取向	微分散射截面
$\hbar/2$	$\hbar/2$	$\hbar/2$	$\hbar/2$	$\lvert f(\theta)-f(\pi-\theta)\rvert^2$
$-\hbar/2$	$-\hbar/2$	$-\hbar/2$	$-\hbar/2$	$\lvert f(\theta)-f(\pi-\theta)\rvert^2$
$\hbar/2$	$-\hbar/2$	$\hbar/2$ $-\hbar/2$	$-\hbar/2$ $\hbar/2$	$\lvert f(\theta)\rvert^2$ $\lvert f(\pi-\theta)\rvert^2$
$-\hbar/2$	$\hbar/2$	$\hbar/2$ $-\hbar/2$	$-\hbar/2$ $\hbar/2$	$\lvert f(\pi-\theta)\rvert^2$ $\lvert f(\theta)\rvert^2$

最后我们将上面的讨论推广到带有任意自旋 s(不一定等于 $\hbar/2$)的全同粒子的情况。设粒子的自旋为 s。s_z 的本征值为 $m_s\hbar$。m_s 取从 $-s,\cdots,+s$ 共 $2s+1$ 个值。因此对粒子 1，自旋波函数 $\chi_{m_{s_1}}(s_{z_1})$ 有 $2s+1$ 个，因为 m_{s_1} 有 $2s+1$ 个值；对粒子 2，自旋波函数 $\chi_{m_{s_2}}(s_{z_2})$ 也有 $2s+1$ 个，因为 m_{s_2} 也有 $2s+1$ 个值。所以总的自旋波函数 $\chi_{m_{s_1}}(s_{z_1})\chi_{m_{s_2}}(s_{z_2})$ 有 $(2s+1)^2$ 个。在这 $(2s+1)^2$ 个波函数中，满足 $m_{s_1}=m_{s_2}=m_s$ 的波函数 $\chi_{m_s}(s_{z_1})\chi_{m_s}(s_{z_2})$ 有 $2s+1$ 个，这是对称波函数。$m_{s_1}\neq m_{s_2}$ 的对称波函数

$$\chi_{m_{s_1}}(s_{z_1})\chi_{m_{s_2}}(s_{z_2})+\chi_{m_{s_2}}(s_{z_1})\chi_{m_{s_1}}(s_{z_2})\quad(m_{s_1}\neq m_{s_2})\tag{8.2.10}$$

有 $s(2s+1)$ 个，这可以很容易从总的波函数个数减去 $m_{s_1}=m_{s_2}$ 的个数，再除以 2 得出

$$[(2s+1)^2-(2s+1)]/2=s(2s+1)\tag{8.2.11}$$

之所以要除以 2，因为还有同样数目的反对称波函数

$$\chi_{m_{s_1}}(s_{z_1})\chi_{m_{s_2}}(s_{z_2}) - \chi_{m_{s_2}}(s_{z_1})\chi_{m_{s_1}}(s_{z_2}) \tag{8.2.12}$$

它的数目也等于 $s(2s+1)$。总结上述，在总的 $(2s+1)^2$ 个自旋波函数中，自旋对称的波函数的数目是

$$(2s+1) + s(2s+1) = (s+1)(2s+1) \tag{8.2.13}$$

自旋反对称的波函数的数目是

$$s(2s+1) \tag{8.2.14}$$

如果入射粒子和散射粒子都不极化，每一个自旋态出现的几率相同，因此体系处在对称自旋态的几率是

$$\frac{(s+1)(2s+1)}{(2s+1)^2} = \frac{s+1}{2s+1} \tag{8.2.15}$$

处于反对称自旋态的几率是

$$\frac{s(2s+1)}{(2s+1)^2} = \frac{s}{2s+1} \tag{8.2.16}$$

如果粒子是费米子，s 是半整数，总波函数反对称。对称的自旋波函数必须和反对称的空间波函数相乘，或者反对称的自旋波函数和对称的空间波函数相乘。因此，自旋为 s 的全同费米子的微分截面是

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \frac{s}{2s+1}\sigma_S(\theta) + \frac{s+1}{2s+1}\sigma_A(\theta)\\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2\\ &\quad - \frac{1}{2s+1}[f(\theta)f^*(\pi-\theta) + f^*(\theta)f(\pi-\theta)]\end{aligned} \tag{8.2.17}$$

同理，如果粒子是玻色子，自旋为 s 的全同玻色子的微分截面是

$$\begin{aligned}\sigma(\theta) &= \frac{s+1}{2s+1}\sigma_S(\theta) + \frac{s}{2s+1}\sigma_A(\theta)\\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 +\end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2s+1}[f(\theta)f^*(\pi-\theta)+f^*(\theta)f(\pi-\theta)] \tag{8.2.18}$$

(8.2.17) 和(8.2.18) 式可合并写成

$$\sigma(\theta)=|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2 + \frac{(-1)^{2s}}{2s+1}[f(\theta)f^*(\pi-\theta)+f^*(\theta)f(\pi-\theta)] \tag{8.2.19}$$

§8.3 氦 原 子

本节讨论多体系统中最简单的例子——氦原子。在 §5.3 中曾计算氦原子的基态能量，当时用的是变分法。本节将用微扰论讨论这个问题。

氦原子核外有两个电子。两个电子之间的自旋相互作用以及电子自旋和轨道的相互作用比电子和核以及电子之间的库仑作用小得多，可以略去。氦原子的哈密顿算符是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{8.3.1}$$

式中 $\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2$ 是两个电子的坐标，$r_{12}=|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$。由于 $\hat{H}$ 中不含自旋变量，所以氦原子的波函数可写成

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,s_{1z},s_{2z})=\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi(s_{1z},s_{2z}) \tag{8.3.2}$$

$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 满足

$$\hat{H}\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)=E\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{8.3.3}$$

现在用微扰法讨论这个问题。将 $\hat{H}$ 分为无微扰部分 $\hat{H}_0$ 和微扰 $\hat{H}'$

$$\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}' \tag{8.3.4}$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} \tag{8.3.5}$$

$$\hat{H}' = \frac{e^2}{r_{12}} \tag{8.3.6}$$

$\hat{H}_0$ 的本征值显然是两个类氢原子中电子能量之和，本征函数是两个电子本征函数的乘积，因为$\hat{H}_0$ 中不含电子之间的相互作用。电子的能量和波函数满足

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{2e^2}{r}\right)\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \tag{8.3.7}$$

$\hat{H}_0$ 的本征值和本征函数是

$$H_0\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = E_0\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{8.3.8}$$

其中

$$E_0 = \varepsilon_n + \varepsilon_m \tag{8.3.9}$$

但零级波函数 $\psi^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 有两种表示

$$\psi_1^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \psi_n(\boldsymbol{r}_1)\psi_m(\boldsymbol{r}_2) \tag{8.3.10}$$

$$\psi_2^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = \psi_n(\boldsymbol{r}_2)\psi_m(\boldsymbol{r}_1) \tag{8.3.11}$$

$\psi_1^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 表示第一个电子处在能量为 ε_n 的 $\psi_n(\boldsymbol{r}_1)$ 态，第二个电子处在能量为 ε_m 的 $\psi_m(\boldsymbol{r}_2)$ 态。$\psi_2^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 则相反，第一个电子在 ψ_m 态，第二个电子在 ψ_n 态。$\psi_1^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 和 $\psi_2^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)$ 对应的能量都是 E_0，这两个态具有交换简并。因此应该用简并微扰处理这个问题。将零级波函数写成

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) = C_1\psi_1^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) + C_2\psi_2^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2) \tag{8.3.12}$$

由(5.2.15)式，C_1,C_2 满足的方程是

$$\begin{cases}(H'_{11} - E_1)C_1 + H'_{12}C_2 = 0 \\ H'_{21}C_1 + (H'_{22} - E_1)C_2 = 0\end{cases} \tag{8.3.13}$$

式中

$$H'_{11} = \iint \psi_1^{(0)*} \hat{H}' \psi_1^{(0)} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$$

$$= e^2 \iint \frac{|\psi_n(\boldsymbol{r}_1)|^2 |\psi_m(\boldsymbol{r}_2)|^2}{r_{12}} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = H'_{22} \tag{8.3.14}$$

$$H'_{12} = \iint \psi_1^{(0)*} \hat{H}' \psi_2^{(0)} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$$

$$= e^2 \iint \frac{\psi_n^*(\boldsymbol{r}_1)\psi_m(\boldsymbol{r}_1)\psi_n(\boldsymbol{r}_2)\psi_m^*(\boldsymbol{r}_2)}{r_{12}} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$$

$$= e^2 \iint \frac{\psi_n^*(\boldsymbol{r}_2)\psi_m(\boldsymbol{r}_2)\psi_n(\boldsymbol{r}_1)\psi_m^*(\boldsymbol{r}_1)}{r_{12}} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \mathrm{d}\boldsymbol{r}_2$$

$$= H'_{21} \tag{8.3.15}$$

决定微扰能量一级修正的久期方程是

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_1 & H'_{12} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_1 \end{vmatrix} = 0 \tag{8.3.16}$$

令

$$K \equiv H'_{11} = H'_{22} \tag{8.3.17}$$

$$A \equiv H'_{12} = H'_{21} \tag{8.3.18}$$

得

$$E_1 = K \pm A \tag{8.3.19}$$

以 $E_1 = K + A$ 代入(8.3.13)式得 $C_1 = C_2$；以 $E_1 = K - A$ 代入(8.3.13)式，得 $C_1 = -C_2$，再由(8.3.12)式及归一化条件，我们得到两组归一化后的解

$$\psi_S(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^{(0)} + \psi_2^{(0)})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(\boldsymbol{r}_1)\psi_m(\boldsymbol{r}_2) + \psi_n(\boldsymbol{r}_2)\psi_m(\boldsymbol{r}_1)] \tag{8.3.20}$$

$$\psi_A(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_n(\boldsymbol{r}_1)\psi_m(\boldsymbol{r}_2) - \psi_n(\boldsymbol{r}_2)\psi_m(\boldsymbol{r}_1)] \quad (8.3.21)$$

相应的本征能量是

$$E_S = \varepsilon_n + \varepsilon_m + K + A \quad (8.3.22)$$

$$E_A = \varepsilon_n + \varepsilon_m + K - A \quad (8.3.23)$$

从(8.3.20)式可见，ψ_S 是对称态，ψ_A 是反对称态。因为两个电子是全同粒子，描写两电子体系的波函数必须反对称。因此体系的总波函数是

$$\Psi_{\mathrm{I}}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,s_1,s_2) = \psi_S(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi_A(s_{1z},s_{2z}) \quad (8.3.24)$$

$$\Psi_{\mathrm{II}}(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,s_1,s_2) = \psi_A(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi_S(s_{1z},s_{2z}) \quad (8.3.25)$$

χ_A 是 $s=0$ 的单态，因此 Ψ_{I} 是单态。处于单态的氦称为仲氦。χ_S 是 $s=1$ 的三重态，因此 Ψ_{II} 是三重态。处在三重态的氦称为正氦。

从上面的计算可见，对于氦原子，在简并子空间中重新组合零级波函数的问题，相当于使波函数对称化或反对称化。一旦使波函数对称化及反对称化后，从(8.3.20)及(8.3.21)式出发，可以直接用非简并微扰计算微扰能量的一级修正。

现在对积分 K 和 A 的物理意义作一些说明。由于 $|\psi_n(\boldsymbol{r}_1)|^2$ 表示第一个电子处在 $\psi_n(\boldsymbol{r}_1)$ 态时，在 $\boldsymbol{r}_1$ 处的几率密度，$|\psi_m(\boldsymbol{r}_2)|^2$ 表示第二个电子处在 $\psi_m(\boldsymbol{r}_2)$ 态时，在 $\boldsymbol{r}_2$ 处的几率密度，由(8.3.14)式可见，$K = H'_{11} = H'_{22}$ 表示两个电子相互作用的库仑能。积分 K 通常也称为直接积分。

积分 $A = H'_{12} = H'_{21}$ 理解起来有些复杂。它表示第一个电子部分处在 $\psi_n(\boldsymbol{r}_1)$ 态，部分处在 $\psi_m(\boldsymbol{r}_1)$ 态；第二个电子同样也是部分处在 $\psi_n(\boldsymbol{r}_2)$ 态，部分处在 $\psi_m(\boldsymbol{r}_2)$ 态时的相互作用。它相应的密度是一种交换密度。因此 A 实际上代表一种交换能，积分 A 也称为交换积分。它的出现事实上正是全同性原理，第一个电子和第二个电子不可区分的必然结果。

最后讨论氦原子的基态。对于基态，每个电子都处在最低能

级。波函数分别是 $\psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)$ 和 $\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)$，能量都是 ε_1。根据泡利原理，两个电子自旋必须相反。因此，氦原子的基态波函数是

$$
\begin{aligned}
\Psi_1(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,s_1,s_2) &= \psi_S(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2)\chi_A(s_{1z},s_{1z}) \\
&= \psi_{100}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{100}(\boldsymbol{r}_2)\chi_A(s_{1z},s_{2z}) \\
&= \frac{z^3}{\pi a_0^3}e^{-z(r_1+r_2)/a_0}\chi_A(s_{1z},s_{2z}) \qquad (8.3.26)
\end{aligned}
$$

这是个单态，不简并。可以用非简并微扰直接计算能量的一级修正。结果是

$$
\begin{aligned}
E_0^{(1)} &= \iint \psi_S^* \frac{e^2}{r_{12}}\psi_S \mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 = \left(\frac{8e}{\pi a_0^3}\right)^2 \iint \frac{e^{-\frac{4(r_1+r_2)}{a_0}}}{|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\
&= \frac{5e^2}{4a_0} \qquad (8.3.27)
\end{aligned}
$$

基态能量是

$$
\begin{aligned}
E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= -\frac{4me^4}{\hbar^2} + \frac{5}{4}\frac{me^4}{\hbar^2} \\
&= -2.75\frac{e^2}{a_0} = -74.83\mathrm{eV}. \qquad (8.3.28)
\end{aligned}
$$

氦原子基态能量的实验结果是 $-78.98\mathrm{eV} = -2.904\frac{e^2}{a_0}$，§5.3中用变分法给出的结果是 $-2.85\frac{e^2}{a_0}$。因此一级微扰的结果不如变分法。

§8.4　分　子

作为多体问题的第二个例子，本节讨论分子。

分子的运动，即使是双原子分子的运动，也比原子体系复杂得多。因为在分子中，除了电子的运动外，还有原子核在平衡位置附近的振动，以及整体的转动。分子的哈密顿量是

$$
H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \qquad (8.4.1)
$$

式中，T_e 是所有电子的动能，T_N 是所有原子核的动能，V_{ee} 是电子之间的库仑能，V_{eN} 是电子和核之间的库仑能，V_{NN} 是原子核之间的能量。由于原子核的质量远大于电子的质量，因此 $T_N \ll T_e$，T_N 项可以近似地略去。可以将原子核看成是不动的，或者说，在每个时刻，都可以将原子核之间的距离看成是个常数，从而将原子核之间的距离看成是个参数而不是动力学变量。并将势场表示为原子核之间距离的函数。这种近似称为玻恩-奥本哈默（Born-Oppenheimer）近似。在研究分子的振动和转动时，电子的组态可近似地认为不变，可以将电子的运动和原子核的运动分开处理。事实上，电子的能量 $E_e \propto \frac{p_e^2}{2m_e} \propto \frac{\hbar^2}{2m_e a^2}$，$a$ 近似等于分子的线度。分子的振动能 $E_v \propto \frac{1}{2}M\omega^2\delta^2$，$\omega$ 为振动圆频率，δ 为原子核偏离平衡态的距离。当 $\delta \propto a$ 时，大振幅的振动可以使电子激发。有

$$\frac{1}{2}M\omega^2 a^2 \propto \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \tag{8.4.2}$$

即 $\omega \propto \sqrt{\frac{m_e}{M}}\frac{\hbar}{m_e a^2}$。分子振动能 $E_v \propto \frac{1}{2}M\omega^2\delta^2 \propto \frac{1}{2}\hbar\omega$，以后将证明分子转动能 E_r 近似为

$$E_r \propto \frac{\hbar^2}{2Ma^2}I(I+1) \geqslant \frac{\hbar^2}{2Ma^2} \tag{8.4.3}$$

Ma^2 是转动惯量，I 是转动量子数。因此，电子动能，分子振动能，分子转动能之比是

$$\begin{aligned} E_e : E_v : E_r &\approx \frac{\hbar^2}{m_e a^2} : \hbar\omega : \frac{\hbar^2}{Ma^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{m_e a^2} : \sqrt{\frac{m_e}{M}}\frac{\hbar^2}{m_e a^2} : \frac{\hbar^2}{Ma^2} \\ &= 1 : \sqrt{\frac{m_e}{M}} : \frac{m_e}{M} \approx 1 : 10^{-2} : 10^{-4} \end{aligned} \tag{8.4.4}$$

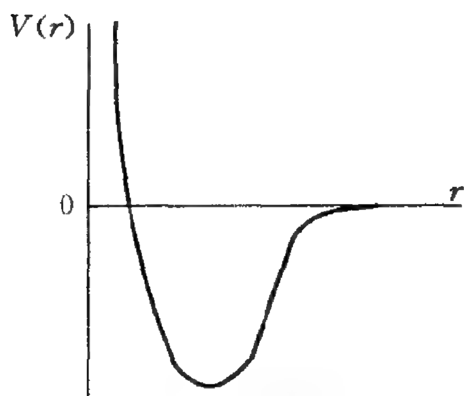


图 8.4.1 双原子分子的核势能曲线

因此转动能远远小于振动能，振动能又远远小于电子运动的能量，我们可以近似地将这三种运动分开分别处理。

1. 双原子分子的转动和振动

下面讨论双原子分子的转动和振动。对于双原子分子，在玻恩-奥本哈默近似下，两原子核之间的势场 $V(r)$ 如图 8.4.1 所示。薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_1}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2M_2}\nabla_2^2+V(r)\right]\psi=E_t\psi \tag{8.4.5}$$

式中 $r=|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|$ 是两个原子核之间的距离。引入质心坐标和相对坐标以便将二体问题约化为单体问题。令

$$\boldsymbol{r}=\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1 \tag{8.4.6}$$

$$\boldsymbol{R}=\frac{M_1\boldsymbol{r}_1+M_2\boldsymbol{r}_2}{M_1+M_2} \tag{8.4.7}$$

取 $\psi=f(\boldsymbol{R})\phi(\boldsymbol{r})$，分离变量后，方程(8.4.5) 化为

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 f(R)=E_c f(R) \tag{8.4.8}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2+V(r)\right]\phi(\boldsymbol{r})=E\phi(\boldsymbol{r}) \tag{8.4.9}$$

式中

$$M=M_1+M_2,m=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2},E=E_t-E_c \tag{8.4.10}$$

E 表示两个原子核之间相对运动的能量，E_t 是总能量，E_c 是质心运动的能量。由于 $V=V(r)$，势场只与 r 有关，因此相对运动的角动量 l 是守恒量，$\phi(\boldsymbol{r})$ 可表示为

$$\phi(\boldsymbol{r}) = \frac{u(r)}{r} Y_{IM_I}(\theta, \varphi) \tag{8.4.11}$$

I 和 M_I 的取值为

$$I = 0,1,2,\cdots \quad M_I = I, I-1, \cdots, -I \tag{8.4.12}$$

将 $\phi(\boldsymbol{r})$ 代入(8.4.9)式，得 $u(r)$ 满足的方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}r^2} + \frac{I(I+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right] u(r) = Eu(r) \tag{8.4.13}$$

边界条件是

$$u(0) = 0, u(\infty) = 0 \tag{8.4.14}$$

取 $U(r) = V(r) + \frac{I(I+1)\hbar^2}{2mr^2}$ 后，(8.4.13)式相当于等效势场为 $U(r)$ 的一维的薛定谔方程。等效势场 $U(r)$ 的平衡点 r_0 满足

$$\frac{\mathrm{d}U(r)}{\mathrm{d}r}\Big|_{r=r_0} = \frac{\mathrm{d}V(r)}{\mathrm{d}r}\Big|_{r_0} - \frac{I(I+1)\hbar^2}{mr_0^3} = 0 \tag{8.4.15}$$

在 $r \sim r_0$ 的邻域展开 $U(r)$，得

$$\begin{aligned} U(r) &= U(r_0) + \frac{1}{2}U''(r_0)(r-r_0)^2 + \cdots \\ &= V(r_0) + \frac{I(I+1)\hbar^2}{2mr_0^2} + \frac{1}{2}U''(r_0)(r-r_0)^2 + \cdots \end{aligned} \tag{8.4.16}$$

因为 r_0 是极小点，$U'(r_0)$ 为零，(8.4.16)式中无线性项。记

$$\frac{1}{2}U''(r_0) = \frac{1}{2}m\omega_0^2$$

以定义 ω_0，令 $x = r - r_0$，则(8.4.13)式及(8.4.14)式分别化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 x^2 u = E'u \tag{8.4.17}$$

$$u|_{x=-r_0}=0, u(\infty)=0 \tag{8.4.18}$$

(8.4.17) 式中 $E'=E-V(r_0)-\frac{I(I+1)\hbar^2}{2mr_0^2}$。(8.4.17) 式是一个谐振子方程，但不同的是，边界条件在零点处并不为零。满足边界条件(8.4.18) 式，而且在 $-r_0\leqslant x\leqslant\infty$ 中有界的解是

$$u(x)\propto \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\alpha^2x^2}H_\nu(\alpha x) \tag{8.4.19}$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} \tag{8.4.20}$$

$H_\nu(\alpha x)$ 是厄米函数，满足

$$H_\nu(\xi)=\frac{1}{2\Gamma(-\nu)}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{l!}\Gamma\left(\frac{l-\nu}{2}\right)(2\xi)^l \tag{8.4.21}$$

ν 由条件

$$H_\nu(-\alpha r_0)=0 \tag{8.4.22}$$

决定。一般说来，ν 不是正整数，但若 I 不太大，αr_0 很小时，ν 仍接近于正整数。方程(8.4.17) 式的本征植是

$$E'=\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_0 \tag{8.4.23}$$

能量 E 是

$$E=\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_0+V(r_0)+\frac{I(I+1)\hbar^2}{2mr_0} \tag{8.4.24}$$

取 $J=mr_0^2$，表示双原子分子的转动惯量，(8.4.24) 式表示为

$$E=V(r_0)+\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_0+\frac{I(I+1)\hbar^2}{2J} \tag{8.4.25}$$

(8.4.25) 式右端，$\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\hbar\,\omega_0$ 是振动能，$\frac{I(I+1)\hbar^2}{2J}$ 是转动能。一般$\frac{\hbar^2}{2J}\ll\hbar\,\omega_0$，转动能远小于振动能。转动能级间隔很密，形成转

动能带结构。

如果我们讨论的双原子分子是氢分子，它的两个原子核是自旋为 1/2 的质子，当两个质子交换时，$\boldsymbol{r}_1 \leftrightarrow \boldsymbol{r}_2$，质心坐标 $\boldsymbol{R}$ 不变，但相对坐标 $\boldsymbol{r} \to -\boldsymbol{r}$，即

$$r \to r, \theta \to \pi - \theta, \varphi \to \pi + \varphi \qquad (8.4.26)$$

因此当两个粒子互换时

$$Y_{IM_I}(\theta,\varphi) \to Y_{IM_I}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^I Y_{IM_I}(\theta,\varphi) \qquad (8.4.27)$$

又因质子是费米子，波函数要反对称化。氢分子中原子核部分的波函数可以有下列两种形式

$$I = \text{偶}, \frac{u_\nu(r)}{r} Y_{IM_I}(\theta,\varphi)\chi_A(s_{1z}, s_{2z})$$

$$I = \text{奇}, \frac{u_\nu(r)}{r} Y_{IM_I}(\theta,\varphi)\chi_S(s_{1z}, s_{2z})$$

χ_A 和 χ_S 分别是两个自旋为 1/2 的质子的反对称自旋单态波函数，对应的总自旋 $S = 0$，和对称的三重态波函数，对应的 $S = 1$。处在 $S = 0$ 态的氢称为仲氢(parahydrogen)，处在 $S = 1$ 三重态的氢称为正氢(orthohydrogen)。自然界中，正氢与仲氢分子数之比为 3∶1，因此正氢发出的光谱线较强。这些结果正好说明全同粒子的对称性。

2. 海特勒(Heitler)-伦敦(London) 近似

如果我们只要计算氢分子的基态能量，用近似波函数来讨论比较方便。海特勒-伦敦方法就是考虑全同粒子交换对称性后的一种近似方法。

在玻恩-奥本哈默近似下，如果略去电子自旋和轨道之间的耦合及自旋与自旋之间的相互作用，氢分子的哈密顿算符是

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m_e}(\nabla_1^2+\nabla_2^2)-\frac{e^2}{r_{A1}}-\frac{e^2}{r_{B1}}+\frac{e^2}{r_{AB}}-\frac{e^2}{r_{A2}}-\frac{e^2}{r_{B2}}+\frac{e^2}{r_{12}} \tag{8.4.28}$$

式中，A,B 记为核的坐标，1，2 记为电子的坐标。第一个核 A 与第 1 个电子组成的原子的波函数是

$$\psi(r_{A1})=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r_{A1}}{a}} \tag{8.4.29}$$

核 B 与第 2 个电子组成原子的波函数是

$$\psi(r_{B2})=\frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}\mathrm{e}^{-\frac{r_{B2}}{a}} \tag{8.4.30}$$

海特勒－伦敦近似的关键是：将两个氢原子基态波函数在满足反对称条件下，构成近似波函数，来计算氢分子的基态能量。由于反对称的要求，近似波函数可以有两种形式

$$\Phi_I=C_1[\psi(r_{A1})\psi(r_{B2})+\psi(r_{A2})\psi(r_{B1})]\chi_A(s_{1z},s_{2z}) \tag{8.4.31}$$

$$\Phi_{\text{II}}=C_2[\psi(r_{A1})\psi(r_{B2})-\psi(r_{A2})\psi(r_{B1})]\chi_S(s_{1z},s_{2z}) \tag{8.4.32}$$

式中，χ_A 和 χ_s 分别是 $s=0$ 的单态的反对称自旋波函数和 $s=1$ 的三重态的对称自旋波函数。C_1 和 C_2 是归一化常数，满足

$$C_1^2=\frac{1}{2(1+\Delta^2)} \tag{8.4.33}$$

$$C_2^2=\frac{1}{2(1-\Delta^2)} \tag{8.4.34}$$

$$\Delta=\int\psi(r_{A1})\psi(r_{B1})\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1=\frac{1}{\pi a^3}\int\mathrm{e}^{\frac{-(r_{A1}+r_{B1})}{a}}\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1 \tag{8.4.35}$$

将 Φ_I 和 Φ_{II} 作为尝试波函数，代入基态能量的积分公式

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{8.4.36}$$

得单态的能量 E_1 和三重态的能量 E_2 分别为

$$E_1 = 2E_H + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{K+J}{1+\Delta^2} \tag{8.4.37}$$

$$E_2 = 2E_H + \frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{K-J}{1-\Delta^2} \tag{8.4.38}$$

式中 $E_H = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$ 是氢原子的基态能量。K 和 J 是

$$\begin{aligned} K &= e^2 \iint \psi^4(r_{A1})\psi^2(r_{B2})\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\ &= \left(\frac{e}{\pi a^3}\right)^2 \iint \mathrm{e}^{-\frac{2(r_{A1}+r_{B2})}{a}}\left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{8.4.39}$$

$$\begin{aligned} J &= \frac{e^2}{2}\iint \psi(r_{A1})\psi(r_{B2})\psi(r_{B1})\psi(r_{A2}) \\ &\quad \times \left[\frac{2}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \\ &= \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^2 \iint \mathrm{e}^{-(r_{A1}+r_{A2}+r_{B1}+r_{B2})/a} \\ &\quad \times \left[\frac{2}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}}\right]\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{8.4.40}$$

积分 K 和 J 的计算比较麻烦，通常要引入共焦椭球坐标进行计算。我们只准备给出最后的计算结果：

$$K = -\frac{e^2}{R_{AB}} + \frac{e^2}{a}\mathrm{e}^{-\frac{2R_{AB}}{a}}\left[\frac{a}{R_{AB}} + \frac{5}{8} - \frac{3}{4}\frac{R_{AB}}{a} - \frac{1}{6}\frac{R_{AB}^2}{a^2}\right] \tag{8.4.41}$$

$$\begin{aligned} J &= -\frac{e^2}{a}\mathrm{e}^{-\frac{2R_{AB}}{a_0}}\left[\frac{11}{8} + \frac{103}{20}\frac{R_{AB}}{a} + \frac{49}{15}\frac{R_{AB}^2}{a^2} + \frac{11}{15}\frac{R_{AB}^3}{a^3}\right] \\ &\quad + \frac{6e^2}{5R_{AB}}\left\{\Delta^2\gamma + \ln\frac{R_{AB}}{a} + \Delta'^2 E_i\left(-\frac{4R_{AB}}{a}\right) - 2\Delta\Delta' E_i\left(-\frac{2R_{AB}}{a}\right)\right\} \end{aligned} \tag{8.4.42}$$

式中

$$\Delta' = \left(1 - \frac{R_{AB}}{a} + \frac{R_{AB}^2}{3a^2}\right) e^{\frac{R_{AB}}{a}} \qquad (8.4.43)$$

$$E_i(x) = \int_{-\infty}^{x} \frac{e^t}{t} dt \qquad (x < 0) \qquad (8.4.43)$$

$E_i(x)$ 称为对数积分，$\gamma = 0.5772$，是欧勒(Euler)常数。在上述计算中，从近似波函数的选择可以看出，它相当于将两个氢原子间的相互作用看成微扰，然后准确到一级近似计算基态能量。

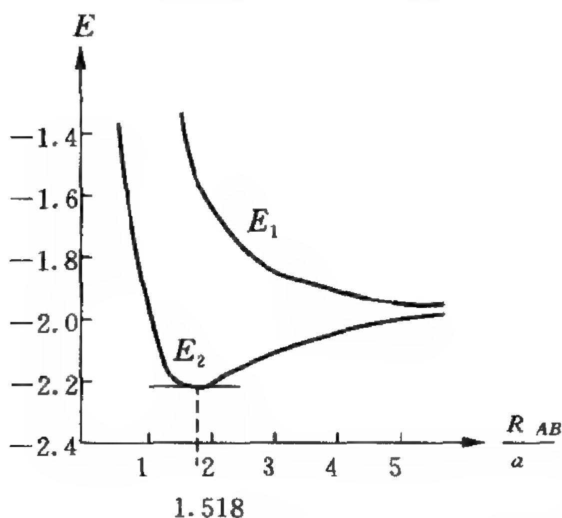


图 8.4.2. 氢分子能量对 R_{AB} 的函数关系

利用上述结果给出的氢分子能量对 R_{AB} 的依赖关系如图8.4.1所示。E_1 随 R_{AB} 的增加而单调减小，所以 E_1 对应于原子间相互排斥，不能组成稳定分子。E_2 在$\frac{R_{ab}}{a} = 1.518$处有极小值，有稳定解。在平衡时两原子核之间的距离是 $R_{ab} = 1.518a = 0.08\text{nm}$。它与实验值 0.07395nm 近似一致。这说明海特勒-伦敦方法虽然简单，但还是能给出比较好的结果。

§8.5 二次量子化

在前面各节的讨论中，实际上引进了一个不是最完美的假定：即粒子仍然可以编号，仍然可以分为第1个，第2个，…… 第几个粒子，……，然后再考虑粒子之间的互换，要求它们具有交换对称性。严格说来，这种作法并不是十分彻底的。原因在于：既然粒子是全同粒子，它们之间完全不可区分，就根本谈不上将粒子编号，分出谁是第一个粒子，谁是第2个粒子，更谈不上将第一个粒子和第二个粒子互相交换。粒子既然不可编号，就不能说第1个粒子，或

者第几个粒子，处在哪个量子态。而只能说某个量子态中有几个粒子，或者说，有几个粒子占据了哪一个量子态。这里要强调指出的是，全同性原理只是说全同粒子不可区分，不可编号，分不清谁是第一个，谁是第二个。但它绝没有说量子态不可区分。量子态可以通过守恒量对应的量子数来表征，不同的量子数表征了不同的量子态。比方氢原子中的电子，波函数由 ψ_{nlmm_s} 表示，n,l,m,m_s 四个量子数的不同取值，就标志了不同的量子态。全同性原理的最根本的意义在于：应该用处于某一个量子态的粒子的数目来描写体系的状态，应该将多粒子体系的问题由原来的表象（比如坐标表象等等），经过表象变换后，换到粒子数表象中讨论。这个粒子数表象用第一个量子态中有 n_1 个粒子，第二个量子态中有 n_2 个粒子等来表征。我们只能说某一个量子态中有几个粒子，而不能说是哪几个粒子。这种用粒子数表象来讨论多体问题的方法，就是二次量子化方法。它是研究全同粒子组成的多粒子体系的一种常用而方便的方法。

引入粒子数表象的另一个好处在于：它能描述粒子的产生和湮灭。在微观世界中，绝大部分的粒子都有一定的寿命，都有“生”，有“死”。但在以前的许多讨论中，体系的粒子数，甚至处在某一个量子态中的粒子数，都是不变的。我们需要一种可以描述粒子数改变的方案，需要引进产生算符和湮灭算符来处理多粒子体系中的各种问题。在这个意义上，二次量子化是极重要的方法。

为确定起见，我们讨论玻色体系。费米体系也可以用同样的方法讨论，但由于反对称化，要麻烦些。设玻色体系的哈密顿算符是

$$\hat{H}=\sum_{i=1}^{N}\hat{H}(\boldsymbol{r}_i)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}U(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j) \qquad (8.5.1)$$

式中 $\hat{H}(\boldsymbol{r}_i)$ 是单粒子的哈密顿算符

$$\hat{H}(\boldsymbol{r}_i)=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2+U(\boldsymbol{r}_i) \qquad (8.5.2)$$

$U(\boldsymbol{r}_i)$ 表示外场的势能。$U(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j)$ 表示两体相互作用。N 粒子体系

的薛定谔方程是

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi \tag{8.5.3}$$

式中 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)$ 是体系在坐标表象中的波函数。

以算符$\hat{Q}$ 表示一个粒子的某一组力学量的完全集合。$\hat{Q}$ 的本征函数是 $\varphi_1(\boldsymbol{r}),\varphi_2(\boldsymbol{r})$，…。$N$ 个单粒子波函数的乘积 $\varphi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{k_2}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\varphi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N)$ 组成一个完备系，将 ψ 按这个完备系展开

$$\psi=\sum_{k_1,\cdots,k_N}A(k_1,k_2,\cdots,k_N,t)\varphi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\varphi_{k_2}(\boldsymbol{r}_2)\cdots\varphi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N) \tag{8.5.4}$$

(8.5.4) 式中的展开系数 $A(k_1,k_2,\cdots,k_N)$ 是 ψ 在 Q 表象中的表示。但是这种 Q 表象的表示有两大缺点：一是它不满足全同性原理，必须经过对称化才能描述全同粒子组成的体系。二是它仍然停留在第 i 个粒子处在 k_i 态这种描述上，而不是用第 k_i 态有 n_i 个粒子这种方式进行描述。因此它所描述的粒子仍然是可编号的，可以说出谁是第 i 个粒子。为了克服这些缺点，我们先将波函数对称化。对于玻色子组成的体系，由(8.1.27) 式，对称化后的波函数是

$$\Phi_{n_1,\cdots,n_k,\cdots}(\boldsymbol{r}_1,\cdots\boldsymbol{r}_N)=\sqrt{\frac{\prod n_i!}{N!}}\sum_P P\varphi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\varphi_{kN}(\boldsymbol{r}_N) \tag{8.5.5}$$

(8.5.5) 式和未经对称化的波函数 $\varphi_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\varphi_{k_N}(\boldsymbol{r}_N)$ 最大的区别是：它用有 n_1 个粒子处在 $\boldsymbol{k}_1$ 态，n_2 个粒子处在 $\boldsymbol{k}_2$ 态 …… 来描述。它只问有几个粒子处在某一个量子态上，而不问到底是哪几个粒子。n_k 可在满足 $\sum_k n_k=N$ 的条件下取任何整数值。显然，$\Phi_{n_1,\cdots,n_k\cdots}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$ 是正交、归一、完备系。因为经对称化后的波函数与原来的波函数的数目相同。对称化不过是将原来的波函数重

新组合，使组合后的波函数具有对称性。因此，可将 $\Phi_{n_1,\cdots,n_k,\cdots}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$ 选为基底，这样给出的表象称为粒子数表象。将 $\psi(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)$ 按 $\Phi_{n_1,\cdots,n_k,\cdots}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$ 展开：

$$\psi(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots,\boldsymbol{r}_N,t)=\sum_{n_1\cdots n_k\cdots}C(n_1,\cdots,n_k,\cdots t)\Phi_{n_1,\cdots,n_k,\cdots}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N) \tag{8.5.6}$$

$C(n_1,\cdots,n_k,\cdots,t)$ 是 ψ 在粒子数表象中的表示。$C(n_1,\cdots,n_k,\cdots,t)$ 的物理意义是：$|C(n_1,\cdots,n_k,\cdots,t)|^2$ 表示在 t 时刻，N 个粒子中有 n_1 个粒子处在 k_1 态，……，n_k 个粒子处在 k_n 态的几率。它是归一的，满足

$$\int\psi*\psi\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N=\sum_{n_1\cdots n_k\cdots}|C(n_1,\cdots,n_k,\cdots,t)|^2=1 \tag{8.5.7}$$

将(8.5.5)式代入(8.5.6)式，并与(8.5.4)式比较，注意对 $k_1,\cdots,k_N$ 的一切可能值求和与对一切可能的排列 $n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots$ 求和实际上是相同的，得出

$$A(k_1,k_2,\cdots,k_N,t)=\sqrt{\frac{\prod_k n_k!}{N!}}C(n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots,t) \tag{8.5.8}$$

下面将薛定谔方程从 x 表象变换到粒子数表象。为此，先将薛定谔方程从 x 表象变换到 Q 表象。将(8.5.4)式代入(8.5.3)式，并利用 $\varphi_k(\boldsymbol{r})$ 的正交归一性以求出 $A(k_1,\cdots,k_N,t)$ 满足的方程，得

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}A(l_1,\cdots,l_N,t)=&\sum_{i=1}^{N}\sum_{k_i}H_{l_ik_i}A(l_1,\cdots,k_i,\cdots,l_N,t)\\&+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\sum_{k_i,k_j}U_{l_il_jk_ik_j}A(l_1,\cdots,k_i,\cdots,k_j,\cdots,l_N,t)\end{aligned} \tag{8.5.9}$$

式中

$$H_{l_i k_i} = \int \varphi_{l_i}^* \hat{H}(r_i) \varphi_{k_i} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \equiv H_{lk} \tag{8.5.10}$$

$$U_{l_i l_j k_i k_j} = \int \varphi_{l_i}^* \varphi_{l_j}^* U(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j) \varphi_{k_i} \varphi_{k_j} \mathrm{d}\boldsymbol{r}_i \mathrm{d}\boldsymbol{r}_j = U_{ll'kk'} \tag{8.5.11}$$

为以后书写方便起见，在(8.5.10)和(8.5.11)式中，令

$$l_i = l, l_j = l', k_i = k, k_j = k'$$

利用这种记号，可将(8.5.8)式改写为：

$$A(l_1, \cdots, l, \cdots, l', \cdots, l_N, t) = \sqrt{\frac{n_1! \cdots n_l! \cdots n_{l'}! \cdots}{N!}} \times C(n_1, \cdots, n_l, \cdots, n_l', \cdots, t) \tag{8.5.12}$$

而

$$A(l_1, \cdots, k, \cdots, l', \cdots, l_N, t) = \sqrt{\frac{n_1! \cdots (n_l - 1)! \cdots (n_k + 1)! \cdots n_{l'}! \cdots}{N!}} \times C(n_1, \cdots, n_l - 1, \cdots, n_k + 1, \cdots, n_{l'}, \cdots, t) \tag{8.5.13}$$

这是因为 $A(l_1, \cdots, k, \cdots, l', \cdots l_N, t)$ 与 $A(l_1, \cdots, l, \cdots, l', \cdots, l_N, t)$ 对比，前者 k 所在的位置，后者为 l，因此前者中处在 l 态的粒子比后者少了一个，为 $(n_l - 1)$ 个，前者处在 k 态的粒子比后者多了一个，为 $(n_k + 1)$ 个，其他各态的粒子数相同。因此(8.5.13)式的归一系数要作相应的改变。同理

$$A(l_1, \cdots, k, \cdots, k', \cdots, l_N, t) = \sqrt{\frac{n_1! \cdots (n_l - 1)! \cdots (n_k + 1)! \cdots (n_{l'} - 1)! \cdots (n_{k'} + 1)! \cdots}{N!}} \times C(n_1, \cdots, n_l - 1, \cdots, n_k + 1, \cdots, n_{l'} - 1, \cdots, n_{k'} + 1, \cdots t) \tag{8.5.14}$$

再将薛定谔方程从 Q 表象变换到粒子数表象，将(8.5.12、13、14)

式代入(8.5.9)式,注意到求和$\sum_{i=1}^{N}$与求和$\sum_{l} n_l \cdots$相同,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left\{\sqrt{\frac{\prod n_i!}{N!}}C(n_1,\cdots,n_l,\cdots,n_k,\cdots t)\right\}=$$

$$\sum_{kl} n_l H_{lk}\sqrt{\frac{n_1!\cdots(n_l-1)!\cdots(n_k+1)!\cdots}{N!}}$$

$$\times C(n_1,\cdots,n_l-1,\cdots,n_k+1,\cdots,t)+\frac{1}{2}\sum_{kl}\sum_{k'l'} n_l n_{l'}\times$$

$$U_{ll'kk'}\sqrt{\frac{n_1!\cdots(n_l-1)!\cdots(n_k+1)!\cdots(n_{l'}-1)!\cdots(n_{k'}+1)!\cdots}{N!}}$$

$$\times C(n_1,\cdots,n_l-1,\cdots,n_k+1,\cdots,n_{l'}-1,\cdots,n_{k'}+1,t) \tag{8.5.15}$$

在(8.5.15)式两端同时乘上$\sqrt{\frac{N!}{\prod n_i!}}$,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}C(n_1,\cdots,n_l,\cdots,n_k,\cdots,t)=$$

$$\sum_{kl}\sqrt{n_l}\sqrt{n_k+1}H_{lk}C(n_1,\cdots,n_l-1,\cdots,n_k+1,\cdots,t)$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{kkl'}\sqrt{n_l n_{l'}}\sqrt{(n_k+1)(n_{k'}+1)}U_{ll'kk'}$$

$$\times C(n_1,\cdots,n_l-1,\cdots,n_k+1,\cdots,n_{l'}-1,\cdots,n_{k'}+1,\cdots,t) \tag{8.5.16}$$

引进算符$\hat{b}_k$和$\hat{b}_k^{-1}$,令

$$\hat{b}_k^{+}f(\cdots,n_k,\cdots)=\sqrt{n_k+1}f(\cdots,n_k+1,\cdots) \tag{8.5.17}$$

$$\hat{b}_k f(\cdots,n_k,\cdots)=\sqrt{n_k}f(\cdots,n_k-1,\cdots) \tag{8.5.18}$$

利用这些性质,得

$$\hat{b}_k^+ \hat{b}_k f(\cdots,n_k,\cdots) = n_k f(\cdots,n_k,\cdots) \tag{8.5.19}$$

$$\hat{b}_k \hat{b}_k^+ f(\cdots,n_k,\cdots) = (n_k+1) f(\cdots,n_k,\cdots) \tag{8.5.20}$$

(8.5.19) 式说明，$f(\cdots,n_k,\cdots)$ 是算符 $\hat{b}_k^+ \hat{b}_k$ 的本征函数，本征值为 n_k。n_k 是第 k 个态的粒子数，因此算符 $\hat{b}_k^+ \hat{b}_k$ 是第 k 个态的粒子数算符。整个体系的粒子数算符是 $\hat{N}=\sum_k \hat{b}_k^+ \hat{b}_k$。由 (8.5.19) 和 (8.5.20) 式还可得出，$\hat{b}_k$ 和 $\hat{b}_k^+$ 的对易关系是

$$[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^+] = \hat{b}_k \hat{b}_{k'}^+ - \hat{b}_{k'}^+ \hat{b}_k = \delta_{kk'} \tag{8.5.21}$$

另外，(8.5.18) 式表明，算符 $\hat{b}_k$ 的作用是使 k 态的玻色子减少一个，因此 b_k 称为玻色子的湮灭算符。同理，(8.5.17) 式表明，算符 $\hat{b}_k^+$ 的作用是使 k 态的玻色子增加一个，因此 $\hat{b}_k^+$ 称为玻色子的产生算符。

利用(8.5.17、18) 式，可将(8.5.16) 式用产生算符和湮灭算符表示成

$$\mathrm{i}\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} C(n_1,n_2,\cdots,n_{k'},\cdots,t) = \hat{H} C(n_1,n_2,\cdots,n_k,\cdots,t) \tag{8.5.22}$$

$$\hat{H} = \sum_{kl} H_{kl} \hat{b}_k^+ \hat{b}_l + \frac{1}{2} \sum_{kk'll'} U_{kk'll'} \hat{b}_k^+ \hat{b}_{k'}^+ \hat{b}_l \hat{b}_{l'} \tag{8.5.23}$$

(8.5.22) 式是粒子数表象中的薛定谔方程。用产生和湮灭算符表示的(8.5.23) 式，是粒子数表象中的哈密顿算符。如果将 Q 表象就选择为单粒子的能量表象，即将 $H(\boldsymbol{r}_i)$ 的本征函数作为 φ_{ki}，于是由(8.5.10) 式得

$$H_{kl} = \varepsilon_k \delta_{kl} \tag{8.5.24}$$

(8.5.23) 式变为

$$\hat{H}=\sum_{k}\epsilon_k\hat{b}_k^+\hat{b}_k+\frac{1}{2}\sum_{kk'll'}U_{kk'll'}\hat{b}_k^+\hat{b}_{k'}^+\hat{b}_l\hat{b}_{l'} \quad (8.5.25)$$

现在对粒子数表象和上述这些表述作一些评注：

(1) 利用粒子数表象讨论多体问题，由于已经采用了在 k_1 态有 n_1 个粒子，k_2 态有 n_2 个粒子 …… 的表述方式，全同性原理已经自动包含在内。由(8.5.22) 式解出的波函数 $C(n_1,n_2,\cdots,t)$，无须再作对称化。或者说，在从普通的坐标表象变换到粒子数表象时，已经将全同性原理考虑过了。这正是粒子数表象优越之处。我们可以直接从(8.5.25) 式和(8.5.22) 式出发讨论问题，所给出的结果包括能量和波函数都直接代表了全同粒子体系的物理性质。

(2) 算符$\hat{n}_k=\hat{b}_k^+\hat{b}_k$ 的本征值只能等于零或正数。因为

$$\begin{aligned}n_k&=\langle n_k|\hat{b}_k^+\hat{b}_k|n_k\rangle\\&=\sum_m\langle n_k|\hat{b}_k^+|m\rangle\langle m|\hat{b}_k|n_k\rangle\\&=\sum_m|\langle m|\hat{b}_k|n_k\rangle|^2\geqslant 0\end{aligned} \quad (8.5.26)$$

(3) $b_k^+|n_k\rangle$ 是$\hat{n}_k$ 的本征态，本征值为 n_k+1；$\hat{b}_k|n_k\rangle$ 也是$\hat{n}_k$ 的本征态，本征值是 n_k-1。因为

$$\begin{aligned}\hat{b}_k^+\hat{b}_k\hat{b}_k^+|n_k\rangle&=\{[\hat{b}_k^+\hat{b}_k,\hat{b}_k^+]+\hat{b}_k^+\hat{b}_k^+\hat{b}_k\}|n_k\rangle\\&=\{\hat{b}_k^+[\hat{b}_k,\hat{b}_k^+]+\hat{b}_k^+\hat{b}_k^+\hat{b}_k\}|n_k\rangle\\&=(n_k+1)b_k^+|n_k\rangle\end{aligned} \quad (8.5.27)$$

以及

$$\begin{aligned}\hat{b}_k^+\hat{b}_k\hat{b}_k|n_k\rangle&=\{[\hat{b}_k^+,\hat{b}_k]\hat{b}_k+\hat{b}_k\hat{b}_k^+\hat{b}_k\}|n_k\rangle\\&=(n_k-1)\hat{b}_k|n\rangle。\end{aligned} \quad (8.5.28)$$

综合(8.5.26、27) 和(8.5.28) 式，我们得出，算符$\hat{n}_k$ 的本征值是全体自然数，即$\hat{n}_k$ 的本征值可取 0,1,2,… 等值。因此可以认为$\hat{n}_k=$

$\hat{b}_k^+ \hat{b}_k$ 为 k 态的粒子数算符。

(4) 粒子数表象中的哈密顿算符也可以通过将波函数看成算符给出。将单粒子波函数 $\psi(\boldsymbol{r})$ 按 $\{\varphi_k(\boldsymbol{r})\}$ 展开：

$$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_k b_k \varphi_k(\boldsymbol{r}) \tag{8.5.29}$$

如果将 b_k 看成是满足对易关系(8.5.21)式的算符，而不是普通的数，因而 $\psi(\boldsymbol{r})$ 也看成算符

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{b}_k \varphi_k(\boldsymbol{r}) \tag{8.5.30}$$

则

$$\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{b}_k^+ \varphi_k^*(\boldsymbol{r}) \tag{8.5.31}$$

$$\hat{b}_k^+ = \int \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}) \varphi_k(\boldsymbol{r}) \mathrm{d}\boldsymbol{r} \tag{8.5.32}$$

代入对易关系(8.5.21)式后得

$$\int \varphi_k^*(\boldsymbol{r}) \varphi_{k'}(\boldsymbol{r}')[\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}') - \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}') \psi(\boldsymbol{r}')] \mathrm{d}\boldsymbol{r} \mathrm{d}\boldsymbol{r}' = \delta_{kk'} \tag{8.5.33}$$

在(8.5.33)式两边同时乘上 $\varphi_k(\boldsymbol{r}'')\varphi_{k'}^*(\boldsymbol{r}''')$，然后对 k 和 k' 求和，并利用封闭性公式

$$\sum_k \varphi_k^*(\boldsymbol{r}) \varphi_k(\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{8.5.34}$$

得

$$\begin{aligned}[\hat{\psi}(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}')] &\equiv \hat{\psi}(\boldsymbol{r}) \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}') - \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}') \hat{\psi}(\boldsymbol{r}) \\ &= \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \end{aligned} \tag{8.5.35}$$

同理还可以给出

$$[\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}^-(\boldsymbol{r}')] = [\hat{\psi}(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}(\boldsymbol{r}')] = 0 \tag{8.5.36}$$

满足(8.5.25)式的哈密顿算符可利用$\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$及$\hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r})$写成

$$\hat{H}=\int \hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r})\hat{H}\hat{\psi}(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}\iint \hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r})\hat{\psi}^{+}(\boldsymbol{r}')U(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\hat{\psi}(\boldsymbol{r})\hat{\psi}(\boldsymbol{r}')\mathrm{d}\boldsymbol{r}\mathrm{d}\boldsymbol{r}' \tag{8.5.37}$$

应该指出，波函数量子化包含极深刻的物理内涵。以前，从经典力学过渡到量子力学时，我们将力学量，如动量、角动量等用算符表示，进行量子化，这也就是通常所说的一次量子化，于是产生了量子力学。现在，我们又将波函数，动力学方程的解量子化。这些动力学的解一般都描写场，将波函数量子化实质上就是将场量子化，从而有可能发展为量子场论。对比于力学量的量子化，波函数的量子化也称为二次量子化。

最后，我们将上述讨论推广到由费米子组成的体系。由于费米子体系的波函数必须是反对称的，(8.5.5)式变为

$$\Phi_{n_1,\cdots,n_k,\cdots}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\det[\varphi_k(\boldsymbol{r}_i)] \tag{8.5.38}$$

由于泡利原理，n_k 只能取 0 或 1 两个值。同样的推导可以证明，(8.5.25)式变为

$$\hat{H}=\sum_{k}\varepsilon_k a_k^{+}a_k+\frac{1}{2}\sum_{kk'll'}U_{kk'll'}\hat{a}_k^{+}\hat{a}_{k'}^{+}a_{l'}a_l \tag{8.5.39}$$

a_k^{+} 和 a_k 是动量为 $\boldsymbol{k}$ 的费米子的产生和湮灭算符，它们满足

$$\begin{aligned}
&\hat{a}_k^{+}f(\cdots,0_k,\cdots)=\nu_k f(\cdots,1_k,\cdots)\\
&\hat{a}_k^{+}f(\cdots,1_k,\cdots)=0\\
&\hat{a}_k f(\cdots,0_k,\cdots)=0\\
&\hat{a}_k f(\cdots,1_k,\cdots)=\nu_k f(\cdots,0_k,\cdots)
\end{aligned} \tag{8.5.40}$$

式中 0_k 表示第 k 态没有粒子，1_k 表示第 k 态有一个粒子。ν_k 的取值

是：当第k个态以前的态，包括第k个态在内，被粒子占据的数目为偶数时，$\nu_k = 1$，这个数目为奇数时，$\nu_k = -1$，即

$$\nu_k = \prod_{m \leqslant k}(1 - 2n_m) \tag{8.5.41}$$

ν_k 称为魏格纳(Wigner) 符号函数。由(8.5.40) 式可以证明算符 $\hat{a}_k, \hat{a}_k^+$ 满足反对易关系：

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^+]_+ \equiv \hat{a}_k \hat{a}_{k'}^+ + \hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k = \delta_{kk'} \tag{8.5.42}$$

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}]_+ = [\hat{a}_k^+, \hat{a}_{k'}^+]_+ = 0 \tag{8.5.43}$$

$\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ 仍是粒子数算符，但它只能取 0 或 1 两个本征值。显然，若令$\psi(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\boldsymbol{r})$，可以证明对费米子体系，哈密顿算符仍满足(8.5.37) 式，但$\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ 与 $\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r})$ 满足反对易关系

$$[\hat{\psi}(\boldsymbol{r}), \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}')]_+ \equiv \hat{\psi}(\boldsymbol{r}) \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}') + \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}') \hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{8.5.44}$$

* § 8.6 哈特利 - 福克平均场近似

哈特利(Hartree)- 福克(Fock) 平均场近似，亦称自洽场近似，是多体问题中最常用的近似。它在固体理论、原子核理论、甚至在量子场论中都被广泛应用。为了介绍这个近似，我们以金属中的自由电子气为例。原子核中的质子对电子的影响近似地可被认为相当于一个正电荷背景，而且为方便起见，先略去电子的自旋。电子之间的相互作用是库仑势$U(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j) = \dfrac{e^2}{|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|}$，设金属的体积为 Ω。我们先写出在粒子数表象中经二次量子化后的哈密顿算符(8.5.39) 式。为此，先要对库仑势作傅里叶变换

$$\begin{aligned} U_k &= \frac{1}{\Omega}\int \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \frac{e^2}{r} \mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{e^2}{\Omega}\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \mathrm{e}^{ikr\cos\theta} \frac{1}{r} r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi \\ &= \frac{4\pi e^2}{\Omega k}\int_0^\infty \sin kr \mathrm{d}r \end{aligned} \tag{8.6.1}$$

(8.6.1)式是个在无穷远处发散的积分。这个结果易于理解，因为库仑力是长程力。要让积分收敛，必须引入屏蔽库仑势。这在物理上也是非常合理的，因为两个电子之间的库仑作用还要受其他电子的影响，即使这些影响近似地可被考虑成足够微弱。我们将库仑势$\frac{e^2}{r}$改成屏蔽库仑势$\frac{e^2}{r}\mathrm{e}^{-\alpha r}$，作傅里叶变换后再令$\alpha \to 0$。于是有

$$
\begin{aligned}
U_k &= \frac{4\pi e^2}{\Omega k} \lim_{\alpha \to 0} \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\alpha r} \sin kr \mathrm{d}r \\
&= \frac{4\pi e^2}{\Omega k} \lim_{\alpha \to 0} \frac{k}{k^2 + \alpha^2} = \frac{4\pi e^2}{\Omega k^2}
\end{aligned} \tag{8.6.2}
$$

显然(8.6.2)式只对$k \neq 0$时成立。在$k = 0$时仍然发散。这是因为在刚才的计算过程中，只考虑了电子气之间的相互作用，没有考虑正电荷背景的影响。常用的一个最简单的简化模型是：正电荷背景的影响刚好与(8.6.2)式中$k = 0$的部分相互抵消。于是，粒子数表象中的哈密顿算符是

$$
H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + \sum_{\substack{kk' \\ q \neq 0}} \frac{2\pi e^2}{q^2} a_{k-q}^+ a_{k'+q}^+ a_{k'} a_k \tag{8.6.3}
$$

为方便起见，选体积$\Omega = 1$。现在来求H的本征值。在零级近似下，略去相互作用

$$
H_0 = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k = \sum_k \varepsilon_k n_k \tag{8.6.4}
$$

$$
\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \tag{8.6.5}
$$

设真空态为$|0\rangle$，则$a|0\rangle = 0$，因为真空态$|0\rangle$中没有a粒子。因此有

$$
n_k |0\rangle = a_k^+ a_k |0\rangle = 0 \tag{8.6.6}
$$

$$
|k'\rangle = a_{k'}^+ |0\rangle \tag{8.6.7}
$$

$|k'\rangle$表示只存在一个动量为k'的粒子的单粒子态。同样，

$$n_k|k'\rangle = a_k^+ a_k a_{k'}^+ |0\rangle = a_k^+ (\delta_{kk'} - a_{k'}^+ a_k)|0\rangle$$
$$= a_k^+ \delta_{kk'}|0\rangle = \delta_{kk'}|k'\rangle \tag{8.6.8}$$

(8.6.8) 式表示，$|k'\rangle$ 是粒子数算符 n_k 的本征态，本征值是 $\delta_{kk'}$。

用单粒子波函数连乘给出多粒子体系中的零级近似，单粒子态 $|\phi\rangle$，令

$$|\phi\rangle = \prod_{i=1}^{N} a_{k_i}^+ |0\rangle \tag{8.6.9}$$

则有

$$n_k|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \delta_{kk_i}|\phi\rangle \tag{8.6.10}$$

(8.6.10) 式容易从

$$n_k a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ |0\rangle = (\delta_{kk_1} + \delta_{kk_2}) a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ |0\rangle \tag{8.6.11}$$

然后逐步推广而证得。因而

$$H_0|\phi\rangle = \sum_k \varepsilon_k n_k |\phi\rangle = \sum_k \varepsilon_k \sum_{i=1}^{N} \delta_{kk_i}|\phi\rangle = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{ki}|\phi\rangle \tag{8.6.12}$$

即 $|\phi\rangle$ 是 H_0 的本征态，且本征值为 $\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_{ki}$。在微扰意义下，以 $|\phi\rangle$ 为无微扰波函数，即假定每一个粒子都在其他粒子的平均场中运动，准确到一级近似，能量为

$$E_{HF} = \langle\phi|H|\phi\rangle = E_0 + \langle\phi| \sum_{\substack{kk' \\ q\neq 0}} \frac{2\pi e^2}{q^2} a_{k-q}^+ a_{k'+q}^+ a_{k'} a_k |\phi\rangle \tag{8.6.13}$$

由 a 和 a^+ 的性质可知，在对 q 的求和中只有满足 $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{q}, \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}$ 的条件或者满足 $\boldsymbol{k}' = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q}, \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}' + \boldsymbol{q}$ 的条件时才不为零。换句话说，(8.6.13) 式只有在 $a^+ a^+ aa$ 四个算符中两两配对，成为

a^+a 及 a^+a 两对后才不为零。但显然 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q},\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q}$ 的条件不能满足，因为这时必须要求 $\boldsymbol{q}=0$，而在(8.6.13)式的求和中不包含 $\boldsymbol{q}=0$ 的项。因此(8.6.13)式中对 q 求和最后只剩下一项，即

$$\begin{aligned}E_{HF}&=E_0+\sum_{kk'}\left\langle\phi\left|\frac{2\pi e^2}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|}a_{k'}^+a_k^+a_{k'}a_k\right|\phi\right\rangle\\&=E_0+\sum_{kk'}\left\langle\phi\left|\frac{2\pi e^2}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|}(-n_{k'}n_k)\right|\phi\right\rangle\end{aligned}\tag{8.6.14}$$

(8.6.14)式中负号来自 $a_k^+a_{k'}=-a_{k'}a_k^+(k\neq k')$，因为 a 是费米子算符，满足反对易关系。算符 n_k 和 $n_{k'}$ 的取值，只能是1或0。由于泡利原理及体系能量必须最低才能稳定的稳定条件，在绝对零度时，电子填充至费米能级为止，即当 $k\leqslant k_F$ 时，$n_k=1,n_{k'}=1,k>k_F$ 时，$n_k=0,n_{k'}=0$，于是(8.6.14)式变为

$$E_{HF}=E_0-\sum_{k,k'<k_F}\frac{2\pi e^2}{|\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'|^2}\tag{8.6.15}$$

式中，$E_0=\sum_i\varepsilon_{ki}$ 是自由电子气的动能。负号表明，由于电子之间的库仑力是斥力，它减少了基态能量。体系能量的准确值 E 与哈特利-福克近似能量 E_{HF} 之差称为关连能。

现在考虑电子自旋。这时体系的哈密顿算符是

$$H=\sum_{ks}\varepsilon_k a_{ks}^+a_{ks}+\frac{1}{2}\sum_{\substack{k,k',\\q\neq0}}\frac{4\pi e^2}{q^2}a_{k-q,s_1}^+a_{k'+q,s_2}^+a_{k',s_2}a_{k,s_1}\tag{8.6.16}$$

s,s_1,s_2 都只取 $\pm\frac{1}{2}$ 两个值。重复上述计算，并注意

$$[a_{ks_1},a_{k's_2}^+]=\delta_{kk'}\delta_{s_1s_2}\tag{8.6.17}$$

可以证明，(8.6.15)式仍然成立。但求和号中需要加上对同向的

自旋求和。建议读者自己证明这个结论。

哈特利－福克近似的关键在于将粒子之间的两体相互作用，近似用一个单粒子在一个平均场中运动代替。上面求出了基态能量。如果还要算单粒子能谱，可以求对易子$[a_p, H]$并使之线性化得出。的确，若不考虑自旋，由(8.6.3)式得

$$
\begin{aligned}
[a_p, H] &= \varepsilon_p a_p + \sum_{kk'q\neq 0} \frac{2\pi e^2}{q^2} a^+_{k'+q} a_{k'} a_k \delta_{p,k-q} \\
&\quad - \sum_{kk'q} \frac{2\pi e^2}{q^2} a^+_{k-q} a_{k'} a_k \delta_{p,k'+q} \\
&= \varepsilon_p a_p + \sum_{kk'q\neq 0} \frac{2\pi e^2}{q^2} [\langle a^+_{k'+q} a_{k'} \rangle \delta_{k'+q,k'} a_k \\
&\quad - \langle a^+_{k'+q} a_k \rangle \delta_{k'+q,k} a_{k'}] \delta_{p,k-q} \\
&\quad - \sum_{kk'q\neq 0} \frac{2\pi e^2}{q^2} [\langle a^+_{k-q} a_{k'} \rangle \delta_{k-q,k'} a_k \\
&\quad - \langle a^+_{k-q} a_k \rangle \delta_{k-q,k} a_{k'}] \delta_{p,k'+q}
\end{aligned} \tag{8.6.18}
$$

由于求和中不含$q = 0$项，(8.6.18)式变为

$$
\begin{aligned}
[a_p, H] &= \varepsilon_p a_p - \sum_k \frac{2\pi e^2}{|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{p}|^2} \langle a^+_k a_k \rangle a_p \\
&\quad - \sum_{k'} \frac{2\pi e^2}{|\boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}'|} \langle a^+_{k'} a_{k'} \rangle a_p \\
&= \varepsilon_p a_p - \sum_k \frac{4\pi e^2}{|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{p}|^2} n_k a_p \equiv \varepsilon_{HF} a_p
\end{aligned} \tag{8.6.19}
$$

因此在哈特利－福克近似下，单粒子能谱是

$$
\varepsilon_{HF} = \varepsilon_p - \sum_k \frac{4\pi e^2}{|\boldsymbol{k} - \boldsymbol{p}|^2} n_k \tag{8.6.20}
$$

问题1 考虑电子具有自旋，在哈特利－福克近似下求单粒子能谱。

§8.7 托马斯-费米方法

为了求出重原子中的电子分布，托马斯(Thomas)-费米(Fermi)提出了一种统计方法。假设原子中由核和所有电子产生的势$\phi(r)$变化很慢，满足$\left|\frac{\partial \phi(r)}{\partial r}\right| \ll |\phi(r)|$，电子在这种慢变势场中运动，可以看成是连续分布的。可以将原子中的电子看作是服从绝对零度下费米-狄拉克分布的简并电子气。这种模型称为托马斯-费米模型。

按统计物理，在$p \to p + \mathrm{d}p$中电子态数是$\frac{g 4\pi V}{h^3} p^2 dp$，式中$g = 2s + 1 = 2$，是自旋简并度，因此体系的总电子数是

$$N = \sum_l a_l = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_F} p^2 \mathrm{d}p = \frac{L^3 p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \tag{8.7.1}$$

电子的数密度是

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3} \tag{8.7.2}$$

由于电子被束缚在原子中，束缚态中的电子的总能量只能小于零。设电子的最大能量为$-e\phi_0$，则在位置r处电子动能的最大值是

$$\frac{p_F^2}{2m} = e(\phi(r) - \phi_0) \tag{8.7.3}$$

由(8.7.2)和(8.7.3)式，得

$$n(r) = \frac{1}{3\pi \hbar^3} \{2me(\phi(r) - \phi_0)\}^{3/2} \tag{8.7.4}$$

另一方面，势场$\phi(r)$由泊松方程确定：

$$\nabla^2 \phi = -4\pi\rho \tag{8.7.5}$$

而$\rho = -ne$，n由(8.7.4)式给出。将(8.7.4)代入(8.7.5)式后，得

$$\nabla^2\phi = \alpha(\phi - \phi_0)^{3/2} \tag{8.7.6}$$

$$\alpha = \frac{4e}{3\pi\hbar^3}(2me)^{3/2} \tag{8.7.7}$$

(8.7.6) 式称为托马斯 - 费米方程。

为求解托马斯 - 费米方程，先要确定方程满足的边界条件。设原子或离子的原子序数为 Z，原子中的电子数为 N，对中性原子，$N = Z$，对于离子，$Z > N$。边界条件是，在 $r \to 0$ 处，势仅由原子核产生，$\phi(r) \to \frac{Ze}{r}$，即

$$\lim_{r\to 0}(r\phi) = Ze \tag{8.7.8}$$

在原子或离子边界 $r = r_0$ 处，电子密度为零，由(8.7.2)及(8.7.3)式得 $\phi(r_0) = \phi_0$，有

$$\phi(r_0) = \phi_0 = \frac{(Z-N)e}{r} \tag{8.7.9}$$

因为这时的势等于所有电荷集中在原子或离子中心时所产生的势。另外，在 $r = r_0$ 处，电场强度连续，而在 $r > r_0$ 处，电场强度显然等于$\frac{(Z-N)e}{r^2}$，即有

$$-\left(\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0} = \frac{(Z-N)e}{r_0^2} \tag{8.7.10}$$

引入变数 ξ 和 χ，令

$$\xi = (Ze)^{1/3}\alpha^{2/3}r \tag{8.7.11}$$

$$\chi = \frac{\xi(\phi - \phi_0)}{\alpha^{2/3}(Ze)^{4/3}} \tag{8.7.12}$$

则托马斯 - 费米方程(8.7.6) 式变为

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi}{\mathrm{d}\xi^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\xi^{1/2}} \quad (\xi > 0) \tag{8.7.13}$$

边界条件变为

$$\lim_{\xi\to 0}\chi(\xi)=1,\chi(\xi_0)=0,\xi_0\left(\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\xi}\right)_{\xi=\xi_0}=-\frac{Z-N}{Z}\tag{8.7.14}$$

式中

$$\xi_0=(Ze)^{\frac{1}{3}}\alpha^{\frac{2}{3}}r_0\tag{8.7.15}$$

托马斯-费米方程的解如图 8.7.1 所示。对中性原子，$N=Z$，方程的解与 Z 无关，在 $\xi=0$ 处，$\chi-\xi$ 曲线的斜率是

$$\left(\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\xi}\right)_{\xi=0}=-1.588\equiv-m_1\tag{8.7.16}$$

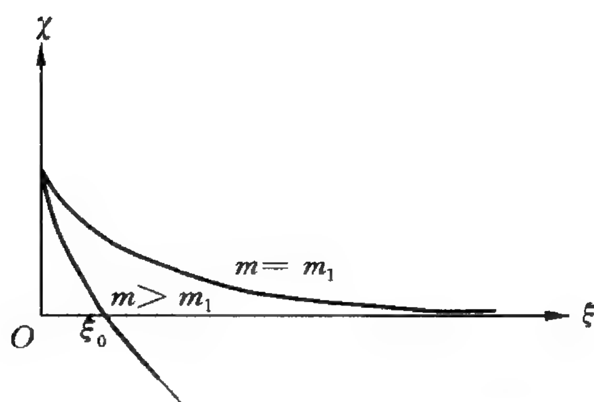


图 8.7.1　托马斯-费米方程的解

χ 对 ξ 曲线当 $\xi\to\infty$ 时趋于零。因此边界条件相当于半径 $\xi_0\to\infty$，而 $\phi(\infty)=\phi(0)=0$，中性原子中电子的最大能量为零。

对于正离子，$N<Z$，$\chi\sim\xi$ 曲线，在 $\xi=0$ 处的斜率 $\left(\frac{\mathrm{d}\chi}{\mathrm{d}\xi}\right)_{\xi=0}=-m$，$m>m_1$，$\chi\sim\xi$ 曲线在 ξ_0 处 χ 为零。正离子的边界半径为有限值。对于负离子，$N>Z$，托马斯-费米方程无解。

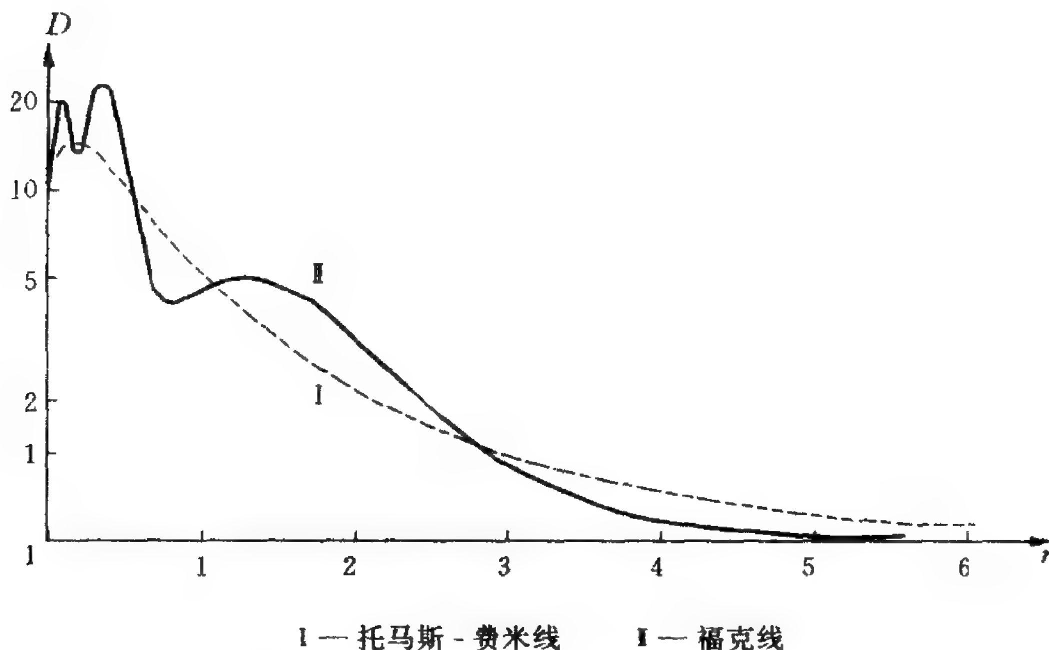
利用(8.7.4)，(8.7.11) 和(8.7.12) 式，得电子密度是

$$n=\frac{Z^2\alpha^2e}{4\pi}\left(\frac{\chi}{\xi}\right)^{3/2}\tag{8.7.17}$$

图 8.7.2 中虚线表示氩原子中电子密度的径向分布：

$$D = 4\pi r^2 n(r) = (Z^4 \alpha^2 e)^{1/3} \chi^{3/2} \xi^{1/2} \tag{8.7.18}$$

实线表示哈特利-福克近似的结果。由图可见，托马斯-费米方法得出的结果相当于哈特利-福克近似的平均近似。托马斯-费米模型将电子分布近似看成是连续分布，它只适用于 Z 大的原子。



I — 托马斯-费米线　　II — 福克线

图 8.7.2　氩原子电子密度径向分布图

§8.8　超导电理论

1908 年，卡末林·昂尼斯(Karmerlingh，Onnes)液化氦气成功，为低温下各种物性学的研究创造了实验条件。1911 年，昂尼斯发现，温度高于 4.2K 时，水银的电阻约为 0.08Ω。当温度到达和低于 4.2K 以后，水银电阻实际上降低到可视为 0 的数值。物质在温度低于某一临界温度 T_c 时，电阻突然消失的现象称为**超导电性**。1933 年，迈斯纳(Meissner)又发现了超导体另一个基本性质：超导体内部磁感通量为零。超导体具有绝对抗磁性。1986 年前，人们

发现的超导体，临界温度 T_c 都很低，最高的 Nb_3Ge 也只有 23.2K。1986 年，穆勒(K. A. Müller) 和贝特诺兹(G. Bednorz) 发现了高 T_c 超导体，使超导电性的研究进入了一个新时代。但到目前为止，高温超导理论还众说纷纭，还没有建立起一套大家接受的超导电理论*。本节的介绍只局限于低温超导体。

50 年代，超导电理论有重大突破，系统地建立了超导电微观理论，即 BCS 理论(巴丁(Bardeen)- 库柏(Cooper)- 徐瑞弗(Schrieffer) 理论)。这个理论的最基本的概念是 1956 年库柏提出的"库柏对"(Cooper pair) 的概念。当时，在超导体的热力学性质和同位素效应的启发下，人们开始较深入地探讨超导电性和电子 - 声 子相互作用的关系。实验发现，超导电子比热 C_s 在低温下满足

$$C_s \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \tag{8.8.1}$$

Δ 是基态和激发态之间的能隙。(8.8.1) 式的重要性在于揭示超导体能谱中有能隙存在。另一个实验是同位素效应：同一元素的不同同位素的临界温度 T_c 与同位素质量 M 的 $-\frac{1}{2}$ 次方成正比。

$$T_c M^{1/2} = \text{const.} \tag{8.8.2}$$

同位素的质量当然主要来自它的离子核心的质量。因此同位素效应表明：离子核心即晶格的动力学性质对超导电性有重要影响。

为探讨电子和晶格，特别是格波量子化后得出的声子之间的相互作用，1956 年，库柏研究了一个简化模型，证明在费米海中两费米子的吸引作用将导致出现束缚的"对" 态。在"对" 形成过程中，无相互作用的基态将变成不稳定态，从而出现新的基态。"对" 之间的束缚能可能使新的基态和激发态的能谱之间出现能隙。

---

* 超导电宏观理论及描述可参阅专著。一般的了解可参阅：苏汝铿：统计物理学(复旦大学出版社，1990 年第 329 页)，对高温超导电性的一般了解可参阅：苏汝铿：物理学的挑战 —— 物理学的前沿和基础课题选(辽宁教育出版社，1991 年第 137 页)

于是，问题在于，在费米海中的两个电子，为什么会出现吸引的相互作用？由于电子带负电，电子之间的库仑力是排斥力而非吸引力。要使两个电子之间有吸引力，而且要求这种吸引力大于库仑斥力以保证两电子之间有净余的吸引力，这种吸引力必须来自其他间接的机制。早在 1950 年，弗略里希(Fröhlich) 就曾证明，在费米面附近的电子，通过交换晶格点阵量子化而得来的声子，会使电子 - 电子之间产生一种有效相互作用，而且这种有效相互作用是吸引的。又因声子与晶格振动有关，因此它有利于解释同位素效应。这样，以电声子相互作用引起的电子 - 电子吸引作用作为库柏模型中电子对出现的基础，有可能解释超导电性。

严格的计算表明：在由电声子相互作用引起的电子 - 电子吸引作用下，在费米面附近具有相反的自旋；方向相反但数值相等的动量的两个电子，能形成一个束缚的电子对。这个电子对称为库柏对。最初，库柏模型只限于讨论两个粒子体系，后来证明，对于多粒子体系，库柏的结论仍然正确。而且，在形成库柏对后，原来无相互作用的基态变得不稳定，体系降低了它的能量并形成新的基态，这个新基态和新激发态之间存在着一个能隙 Δ。这个新基态不能从旧基态通过微扰的方法得出。超导电理论本质上必须是一种非微扰理论。

(1) BCS 理论

BCS 理论是一种非微扰理论。巴丁、库柏、徐瑞弗以库柏对的概念为基础，用变分法讨论超导电问题。体系的哈密顿量是

$$H = \sum_{ks} e(k) a_{ks}^{+} a_{ks} - \frac{1}{2\Omega} \sum_{\substack{k_1 + k_2 = k_1' + k_2' \\ s_1 s_2}} V_{k_1 k_1'} a_{k_1' s_1}^{+} a_{k_2' s_2}^{+} a_{k_2 s_2} a_{k_1 s_1} \tag{8.8.3}$$

式中 $e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu$，$\mu$ 是化学势，在 $T = 0\mathrm{K}$ 时 $\mu = \varepsilon_F$，ε_F 是费米能量。Ω 是体系的体积。$V_{k_1 k_1'}$ 表示由电声子相互作用所引起的电子 - 电子之间的相互作用，负号表示吸引力。a，a^+ 是电子的湮灭

和产生算符，满足反对易关系。BCS 引入变分尝试波函数

$$|\Phi\rangle = \prod_k (u_k + v_k a_{k\uparrow}^{+} a_{-k\downarrow}^{+})|0\rangle \tag{8.8.4}$$

连乘对所有 k 态进行。$|0\rangle$ 是真空态，$a_{k\uparrow}^{+} a_{-k\downarrow}^{+}|0\rangle$ 是库柏对态，(8.8.4) 式中 v_k^2 表示出现库柏对态的几率，u_k^2 表示不出现库柏对态的几率，因此有

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \tag{8.8.5}$$

$\uparrow$ 表示自旋朝上，$\downarrow$ 表示自旋朝下。以 $|\Phi\rangle$ 为变分波函数，u_k, v_k 为变分参量，计算基态能量$\langle\Phi|H|\Phi\rangle$。考虑到 $|\Phi\rangle$ 中只有真空态或库柏对态，因而在计算基态能量$\langle\Phi|H|\Phi\rangle$ 时，H 中起作用的只能是相互作用中已经配成库柏对的项，即只有

$$H_{\mathrm{BCS}} = \sum_{ks} e(k) a_{ks}^{+} a_{ks} - \frac{1}{2\Omega} \sum_{kk'\sigma} V_{kk'} a_{k's}^{+} a_{-k'-s}^{+} a_{-k-s} a_{ks} \tag{8.8.6}$$

才在计算平均值时不为零。其他不配对的项作用在 $|\Phi\rangle$ 上时，由于必定有不能配对的湮灭算符 a 作用在真空态 $|0\rangle$ 上而必然为零。H_{BCS} 称为 BCS 约化哈密顿量。直接的计算得出：

$$\begin{aligned} U &= \langle\Phi|H|\Phi\rangle = \langle\Phi|H_{\mathrm{BCS}}|\Phi\rangle \\ &= 2\sum_k e(k) u_k^2 - \sum_{kk'} \langle k, k'|V|k, k'\rangle v_k^2 v_{k'}^2 \\ &\quad - \sum_{kk'} \langle k, -k|V|k', -k'\rangle u_k v_k u_{k'} v_{k'} \end{aligned} \tag{8.8.7}$$

在约束条件(8.8.5) 式下，由 U 对 u_k, v_k 作变分的极小值条件

$$\frac{\delta U}{\delta u_k} = 0, \ \frac{\delta U}{\delta v_k} = 0 \tag{8.8.8}$$

给出

$$2e(k) u_k v_k = (u_k^2 - v_k^2)\Delta_k \tag{8.8.9}$$

与(8.8.5)式联立后，解得

$$u_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{e(k)}{E_k}\right), v_k^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{e(k)}{E_k}\right) \qquad (8.8.10)$$

$$E_k = \sqrt{\Delta_k^2 + e^2(k)} \qquad (8.8.11)$$

$$\Delta_k = \frac{1}{2\Omega}\sum_{k'}\frac{V_{kk'}\Delta_{k'}}{\sqrt{\Delta_{k'}^2 + e^2(k')}} \qquad (8.8.12)$$

(8.8.12)式称为能隙方程。在进一步介绍这些方程的物理意义之前，我们先介绍与BCS变分法不同，但给出的结果一样的另一种非微扰方法。

(2) 博戈留博夫(Bogoliubov)-凡勒亭(Valatin)正则变换

博戈留博夫和凡勒亭各自独立地提出了一种求能隙方程(8.8.12)式的新方法。这种被称为u、v正则变换的方法，在多体问题的非微扰方法中占有重要地位。它的计算比较方便，结果简洁明了。

作正则变换，令

$$\begin{cases} \alpha_{k0} = u_k a_{k\uparrow} - v_k a_{-k\downarrow}^+ \\ \alpha_{k_1} = u_k a_{-k\downarrow} + v_k a_{k\uparrow}^+ \end{cases} \qquad (8.8.13)$$

式中，变换系数u_k和v_k是实数，满足关系式

$$u_k = u_{-k}, \quad v_k = v_{-k}$$

为了保证变换后的算符α_{k0}，α_{k1}仍然满足费米子的反对易关系，以保证体系仍由费米子组成，由(8.8.13)式得

$$u_k^2 + v_k^2 = 1 \qquad (8.8.14)$$

这正是(8.8.5)式。(8.8.13)式的反变换是

$$\begin{cases} a_{k\uparrow} = u_k \alpha_{k0} + v_k \alpha_{k1}^+ \\ a_{-k\downarrow} = u_k \alpha_{k1} - v_k \alpha_{k0}^+ \end{cases} \qquad (8.8.15)$$

将(8.8.15)式代入(8.8.6)式,得

$$H_{BCS} = E_0 + H_0 + H_1 + H_2 \tag{8.8.16}$$

$$E_0 = 2\sum_k e(k)v_k^2 - \frac{1}{\Omega}\sum_{kk'} V_{kk'}u_{k'}v_{k'}u_kv_k \tag{8.8.17}$$

$$H_0 = \sum_k \left[e(k)(u_k^2 - v_k^2) + \frac{2u_kv_k}{\Omega}\sum_{k'} V_{kk'}u_{k'}v_{k'} \right] \times (\alpha_{k0}^+\alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+\alpha_{k1}) \tag{8.8.18}$$

$$H_1 = \sum_k \left[2e(k)u_kv_k - \frac{1}{\Omega}(u_k^2 - v_k^2)\sum_{k'} V_{kk'}u_{k'}v_{k'} \right] \times (\alpha_{k0}^+\alpha_{k1}^+ + \alpha_{k1}\alpha_{k0}) \tag{8.8.19}$$

$$H_2 = H_2(\alpha\alpha\alpha\alpha + \cdots) \tag{8.8.20}$$

H_2 中只含多于两个 α 算符乘积的项。在准粒子 α 表象中,如果略去高级项 H_2,并选择适当的 u_k, v_k 使 $H_1 = 0$,显然这时的 E_0 代表基态能量,H_0 中 $(\alpha_{k0}^+\alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+\alpha_{k1})$ 前面的系数表示准粒子元激发谱。因为在这种情况下,哈密顿量已经对角化。$H_1 = 0$ 的条件是

$$2e(k)u_kv_k - \frac{1}{\Omega}(u_k^2 - v_k^2)\sum_{k'} V_{kk'}u_{k'}v_{k'} = 0 \tag{8.8.21}$$

(8.8.21)称为补偿方程。令

$$\Delta_k = \frac{1}{\Omega}\sum_{k'} V_{kk'}u_{k'}v_{k'} \tag{8.8.22}$$

联立(8.8.21)式和正则条件(8.8.5)式,我们马上得出(8.8.10～12)式。这说明,博戈留博夫 u, v 正则变换与 BCS 变分法等价。

将(8.8.10、22)代入(8.8.18)式,得

$$\begin{aligned} H_0 &= \sum_k \sqrt{e^2(k) + \Delta^2(k)}\,(\alpha_{k0}^+\alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+\alpha_{k1}) \\ &= \sum_k E_k(\alpha_{k0}^+\alpha_{k0} + \alpha_{k1}^+\alpha_{k1}) \end{aligned} \tag{8.8.23}$$

因此,E_k 表示元激发谱。这样,电子的单粒子谱从正常状态的 $e(k)$

经 u,v 变换后变成超导状态下的准粒子谱 E_k，由(8.8.11) 式可见，E_k 和 $e(k)$ 的不同在于 E_k 的表达式中含有 Δ_k。

为决定 Δ_k，必须求解能隙方程(8.8.12) 式。(8.8.12) 式显然有平庸解 $\Delta_k = 0$。由(8.8.22) 式，这时相当于 $u_k v_k = 0$，解为

$$若\ e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu > 0, u_k = 1, v_k = 0 \qquad (8.8.24)$$

$$或\ e(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu < 0, u_k = 0, v_k = 1 \qquad (8.8.25)$$

这个解的物理意义是，在费米球外，$e(k) > 0, \alpha_{k0} = a_{k\uparrow}, \alpha_{k1} = a_{-k\downarrow}$，即 α_{k0} 和 α_{k1} 是在态($k\uparrow$)和($-k\downarrow$)中湮灭费米子的算符。被湮灭的费米子是一对库柏对。在费米球内，$e(k)<0, \alpha_{k0} = -a_{-k\downarrow}^{+}$，$\alpha_{k1} = a_{k\uparrow}^{+}$，$\alpha_{k0}$ 和 α_{k1} 是在态($-k\downarrow$)和($k\uparrow$)中产生费米子的算符。在这种情况下，α 粒子和 a 粒子的作用相同。u,v 变换是个平庸的变换，或者说，这时相当于不作 u,v 变换。因此，这时的解对应于正常态解。

现在来求(8.8.12) 式中 $\Delta_k \neq 0$ 的非平庸解。由于(8.8.12) 式是个积分方程，因此求解比较困难。BCS 认为，在 Δ 远大于能级间隔时，(8.8.12) 式的求和可以变成积分，即

$$\sum_k \to \frac{\Omega}{8\pi^3}\int d^3k \qquad (8.8.26)$$

其次，由于库柏对只在费米面附近形成，(8.8.12) 式中对 $\boldsymbol{k}'$ 的求和可以仅限于从 $k_0 - q$ 到 $k_0 + q$ 的范围内进行，$\hbar q$ 是声子的动量，k_0 是费米动量。在 $k_0 - q$ 到 $k_0 + q$ 这个小范围中，$V_{kk'}$ 可以近似看成一个常数 V，而且(8.8.12) 式可近似写成

$$1 = \frac{V}{2\Omega}\sum_{k_0 - q \leqslant k \leqslant k_0 + q} \frac{1}{\sqrt{\Delta^2 + e^2(k)}} \qquad (8.8.27)$$

又因当 k 很接近于 k_0 时，

$$e(k)=\frac{\hbar^2(k^2-k_0^2)}{2m}\approx\frac{\hbar\cdot 2(k-k_0)k_0}{2m}=\frac{\hbar^2k_0(k-k_0)}{2m} \tag{8.8.28}$$

$$\mathrm{d}^3k\approx 4\pi k_0^2\mathrm{d}k \tag{8.8.29}$$

(8.8.27) 式可以化为

$$1=\frac{Vk_0^2}{4\pi^2}\int_{-q}^{q}\left[\Delta^2+\left(\frac{\hbar^2k_0}{m}\xi\right)^2\right]^{-1/2}\mathrm{d}\xi \tag{8.8.30}$$

式中，$\xi=k-k_0$，(8.8.30) 式的积分可以直接积出，最后得

$$\Delta=\frac{2\hbar^2k_0q}{m}\frac{\mathrm{e}^{-D/V}}{1-\mathrm{e}^{-D/V}} \tag{8.8.31}$$

$$D=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_0} \tag{8.8.32}$$

由(8.8.31) 式可见，表征正常态 $e(k)$ 和超导态的 E_k 之间区别的量 Δ 不为 0。Δ 称为能隙。注意当相互作用 $V\to 0$ 时，$\Delta\approx \mathrm{e}^{-D/V}\to 0$，但 Δ 不能展开为 V 的幂级数，因此超导解不能通过微扰求得。它只能通过变分法，u，v 正则变换，或者在运动方程中引进正常和反常配对近似给出。*

超导基态的能量可通过将(8.8.10) 式代入(8.8.17) 式给出。结果是

$$E_0=\sum_k e(k)\left(1-\frac{e(k)}{E_k}\right)-\frac{1}{2}\sum_k\frac{\Delta_k^2}{\sqrt{e^2(k)+\Delta_k^2}} \tag{8.8.33}$$

当 $\Delta_k=0$ 时，上式给出正常态的基态能量

$$E_0^{(N)}=\sum_{k\leqslant k_0}e(k)\left(1-\frac{e(k)}{|e(k)|}\right) \tag{8.8.34}$$

---

* 有兴趣的读者，例如可参阅：R、K、Su、S、D、Yang，T、T、S、Kuo，Phys、Rev、C**35**(1987)1539，*R. K. Su, F. M. Lin, Phys. Rev.* C**39**(1989)2438，*R. K. Su, Z. X. Qian, Phys. Rev.* C**46**(1992)1528

比较(8.8.33)和(8.8.34)式可见,$E_0 - E_0^{(N)} < 0$,即超导基态比正常基态能量低,超导态是稳定态。

问题 1 试利用解能隙方程同样的方法,证明

$$\delta E_0 = E_0 - E_0^{(N)} \propto - \Delta^2$$

即超导基态与正常基态能量差与 Δ^2 成正比,负号表示超导基态能量低于正常态的基态能量。

§8.9 超流理论和博戈留博夫近似二次量子化方法

氦有两种同位素。He^3 和 He^4。He^3 是费米子,He^4 是玻色子。在液态的 He^4 中分为 He Ⅰ 和 He Ⅱ 两个相。He Ⅰ 的性质和一般液体相同,He Ⅱ 却具有许多与寻常液体不同的反常特性。在 $T_\lambda = 2.18$K 处,发生从 He Ⅰ 相到 He Ⅱ 相的相变。在相变点 T_λ 处,无相变潜热,但比热有不连续的跳跃。比热曲线呈 λ 状,因此也称为 λ 相变。

1938 年,卡比查等人发现,如果让液 He Ⅱ 流过一个直径约为 10^{-5}cm 至 10^{-4}cm 的毛细管,在流速小于某一个临界速度 v_m 时,He Ⅱ 在流动过程中不出现粘滞性,粘滞系数近似为零。这种现象称为超流动性。另外,实验还发现,处在超流态下的液 He Ⅱ,它的热传导系数差不多等于无限大,具有超热导性。

为了解释 He Ⅱ 的超流动性,朗道提出了超流理论。* 朗道证明,要解释超流动性,元激发的能谱必须具有如下形式:

$$\begin{cases} \varepsilon(p) = up & \text{在 } p \to 0 \text{ 的低动量区} \\ \varepsilon(p) = \Delta + \dfrac{(p - p_0)^2}{2m} & \text{在高动量区} \end{cases} \tag{8.9.1}$$

* 朗道理论的详细介绍可参阅:苏汝铿:统计物理学,复旦大学出版社,1990 年版,第 321 页。

在低动量区中的元激发谱是声子谱;能量和动量成正比,比例系数 u 称为声速。声子是玻色子,服从玻色-爱因斯坦分布。在高动量区的能谱称为转子谱。

应该指出,朗道理论只是一种唯象的理论。为了从量子力学的第一性原理出发讨论超流理论,博戈留博夫提出了近似二次量子化方法,成功地解释了声子谱,并求出了声速 u。

在粒子数表象中,玻色体系的哈密顿算符是

$$H = \sum_{p} \varepsilon_p a_p^+ a_p + \frac{1}{2\Omega} \sum_{p_1+p_2=p_1'+p_2'} V(p_1 - p_1') a_{p_1}^+ a_{p_2}^+ a_{p_2'} a_{p_1'} \tag{8.9.2}$$

在 $T = 0\text{K}$ 时,如果没有相互作用,由于玻色子不受泡利原理约束,而且体系要达到稳定态时必须能量最低,因此,必然出现玻色凝结。所有粒子都凝聚在最低能级,即基态。于是有

$$N = N_0, \ N_p = 0 (p \neq 0) \tag{8.9.3}$$

在弱相互作用时,上式仍然近似成立。在粒子数表象中,算符 $a_0^+ a_0$ 的本征值是 N_0。由 a_0 与 a_0^+ 的对易子

$$[a_0, a_0^+] = a_0 a_0^+ - a_0^- a_0 = 1 \tag{8.9.4}$$

及

$$a_0 a_0^+ = N_0 + 1 \tag{8.9.5}$$

$$a_0^+ a_0 = N_0 \tag{8.9.6}$$

以及 $N = N_0 \gg 1$,我们得出

$$a_0 a_0^+ \approx a_0^+ a_0 \tag{8.9.7}$$

即 a_0 和 a_0^+ 对易,a_0 和 a_0^+ 可以看成一个普通的数而不是算符。近似地可以认为

$$a_0 = a_0^+ = \sqrt{N_0} \tag{8.9.8}$$

除 a_0 和 a_0^+ 外，(8.9.2) 式中其他所有动量不等于零的 a_p 仍然是算符。将玻色算符中的 a_0，a_0^+ 近似看成是数，其他 $a_p(p \neq 0)$ 仍然看成算符的处理方法称为近似二次量子化方法。

为了明确地表现哈密顿算符中各项的数量级关系，引入变换：

$$a_p = \sqrt{N_0}\delta_{p,0} + b_p \tag{8.9.9}$$*

a_p 和 b_p 都是玻色算符。经过这一变换后，b_0 和 b_p 都具有相同的数量级。它不同于 a_0 和 a_p，a_0 是个正比于 $\sqrt{N_0}$ 的大量，a_p 则是小量，满足

$$\sum_{p\neq 0} a_p^+ a_p = N - N_0 \tag{8.9.10}$$

将变换(8.9.9) 式代入(8.9.2) 式，得

$$\begin{aligned} H = {} & \frac{N_0^2}{2\Omega}V(0) + \frac{N_0}{2\Omega}\sum_p V(p)b_p^+ b_{-p}^+ + \frac{N_0}{2\Omega}\sum_p V(p)b_p b_{-p} \\ & + \sum_p \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]b_p^+ b_p + \tilde{H}\,(b^+ b^+ bb + \cdots) \end{aligned} \tag{8.9.11}$$

在(8.9.11)式中，Ω 是体系的体积，$V(p)$ 是弱相互作用，可以看成微扰。N_0 是零动量态即基态的占有数，它近似等于 N，是个大量。$\tilde{H}$ 是不含 N_0 的微扰项，与(8.9.11) 式其他各项相比，是个小量，可以略去。于是近似有

$$\begin{aligned} H \approx {} & \frac{N_0}{2\Omega}V(0) + \frac{N_0}{2\Omega}\sum_p V(p)(b_p^+ b_{-p}^+ + b_p b_{-p}) \\ & + \sum_p \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]b_p^+ b_p \end{aligned} \tag{8.9.12}$$

---

* 变换(8.9.9) 式对讨论孤子体系也有很大的作用。有兴趣的读者可参阅：R、K、Su，P、Z、Bi and G、J、Ni，Jour of Phys. A16(1983) 2445，R、K、Su and X、G、Gu，Jour. of Phys. A19(1986) 2891，R、K、Su and Z、Hu，Phys Lett A141(1989) 420

(8.9.12) 式是个算符 b 的二次型的哈密顿量。博戈留博夫引进 u、v 变换使它对角化，令

$$b_p = u_p \alpha_p + v_p \alpha_{-p}^{+} \tag{8.9.13}$$

u_p, v_p 是实的变换系数，$\alpha_p, \alpha_{-p}^{+}$ 是玻色算符。为了保证 α_p 满足玻色子的对易关系

$$[\alpha_p, \alpha_{p'}^{+}] = \delta_{pp'} \tag{8.9.14}$$

必然有

$$u_p^2 - v_p^2 = 1 \tag{8.9.15}$$

将(8.9.13) 式代入(8.9.12) 式后，得

$$H = U + H_2 \tag{8.9.16}$$

$$U = \frac{N_0}{2\Omega}V(0) + \sum_p \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]v_p^2 + \sum_p \frac{N_0}{\Omega}V(p)u_p v_p \tag{8.9.17}$$

$$\begin{aligned} H_2 = & \sum_p \left\{\left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right](u_p^2 + v_p^2) + \frac{N_0}{\Omega}V(p)2u_p v_p\right\}\alpha_p^{+}\alpha_p \\ & + \sum_p \left\{\left[\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]u_p v_p + \frac{N_0 V(p)}{2\Omega}(u_p^2 + v_p^2)\right\} \\ & \times (\alpha_p^{+}\alpha_{-p}^{+} + \alpha_p \alpha_{-p}) \end{aligned} \tag{8.9.18}$$

显然，如果在(8.9.18) 式中，将$(\alpha_p^{+}\alpha_{-p}^{+} + \alpha_p\alpha_{-p})$ 项前面的系数选为零，以决定 u_p 和 v_p，则(8.9.18) 式对角化。因此，取

$$\xi_p 2u_p v_p + C_p(u_p^2 + v_p^2) = 0 \tag{8.9.19}$$

$$\xi_p \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p) \tag{8.9.20}$$

$$C_p \equiv \frac{N_0}{\Omega}V(p) \tag{8.9.21}$$

得

$$H_2 = \sum_p E_p \alpha_p^+ \alpha_p \tag{8.9.22}$$

式中

$$E_p = \xi_p(u_p^2 + v_p^2) + C_p(2u_p v_p) \tag{8.9.23}$$

联立(8.9.15)式和(8.9.19)式，解出 u_p 和 v_p，结果是

$$u_p^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_p}{\sqrt{\xi_p^2 - C_p^2}}\right) \tag{8.9.24}$$

$$v_p^2 = \frac{1}{2}\left(-1 + \frac{\xi_p}{\sqrt{\xi_p^2 - C_p^2}}\right) \tag{8.9.25}$$

将 u_p, v_p 的表示式代入(8.9.17)式后，可以求出基态能量 U。将 u_p, v_p 的表示式代入(8.9.23)式后，可以求出 α_p 的元激发谱。结果是

$$\begin{aligned} E_p &= \sqrt{\xi_p^2 - C_p^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{N_0}{\Omega}V(p)\right)^2 - \left(\frac{N_0}{\Omega}V(p)\right)^2} \\ &= \sqrt{\frac{p^2}{2m}\left[\frac{p^2}{2m} + 2\frac{N_0}{\Omega}V(p)\right]} \end{aligned} \tag{8.9.26}$$

在 $p \to 0$ 的低动量极限下

$$E_p \approx p\sqrt{\frac{N_0}{m\Omega}V(0)} = up \tag{8.9.27}$$

$$u = \sqrt{\frac{N_0}{m\Omega}V(0)} \tag{8.9.28}$$

(8.9.27)式给出的正是声子谱，而且声速由(8.9.28)式给出。这样，博戈留博夫就解释了朗道理论中的声子谱问题。

至于高动量区的转子谱，解释起来比较困难，需要考虑一些其

他因素和高级近似。这里就不准备讨论了。

最后，再探讨一下变换(8.9.9)式的物理实质。对于零动量态，(8.9.9)式变为

$$a_0 = \sqrt{N_0} + b_0 \tag{8.9.29}$$

记 a_0 粒子的真空态为 $|0\rangle$，有

$$a_0|0\rangle = 0 \tag{8.9.30}$$

由(8.9.29)和(8.9.30)式得

$$b_0|0\rangle = -\sqrt{N_0}|0\rangle \tag{8.9.31}$$

(8.9.31)式表示，$|0\rangle$ 是湮灭算符的本征态，因此它是相干态。同理，如果记 b_0 粒子的真空态为 $|\tilde{0}\rangle$，由 $b_0|\tilde{0}\rangle = 0$ 得

$$a_0|\tilde{0}\rangle = \sqrt{N_0}|\tilde{0}\rangle \tag{8.9.32}$$

b_0 粒子的真空态也变成了 a_0 粒子的相干态。因此变换(8.9.9)式是将真空态变为相干态或者说是将相干态变为真空态的变换。在非线性场论中，这种变换对于研究真空自发破缺是十分重要的。

本章小结

1. 全同粒子具有不可区分性。描述全同粒子体系的波函数具有交换对称性。波色子体系的波函数是对称波函数。费米子体系的波函数是反对称波函数。
2. 两个全同粒子的散射要考虑两个全同粒子体系的对称性。对无极化的自旋为 s 的全同粒子，微分散射截面是

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f(\pi-\theta)|^2 + \frac{(-1)^{2s}}{2s+1}[f(\theta)f^*(\pi-\theta) + f^*(\theta)f(\pi-\theta)]$$

3. 对于分子，可以用玻恩-奥本哈默近似计算它的波函数和转动、振动等能

级。对于氢分子，也可以用海特勒-伦敦近似计算它的基态能量。

4. 在粒子数表象中，二次量子化后全同粒子体系的哈密顿算符是

$$H = \sum \varepsilon_k a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \sum_{kk'll'} U_{kk'll'} a_k^+ a_{k'}^+ a_{l'} a_l$$

对于费米体系，a_k 和 a_k^+ 是费米子的湮灭和产生算符，满足反对易关系；对于玻色体系，a_k 和 a_k^+ 是玻色子的湮灭和产生算符，满足对易关系。

5. 哈特利-福克近似是将粒子之间的两体相互作用归结为单粒子在平均自洽场中运动的近似。托马斯-费米近似是将重原子中的电子分布近似看成连续分布的近似。在多体问题中，哈特利-福克近似是非常重要的近似。

6. 超导电的 BCS 理论是一种非微扰理论。采用的变分波函数是库柏对态型的波函数

$$\Phi = \prod_k (u_k + v_k a_{k\uparrow}^+ a_{-k\downarrow}^+) |0\rangle$$

通过变分法可以求出能隙方程。这种变分法等价于博戈留博夫-凡勒亭 u、v 变换。

7. 引入近似二次量子化方法，将零动量玻色算符看成是数 $\sqrt{N_0}$，在只保留含两个算符的项的近似下，可以得出朗道超流理论中的声子谱。

习　　题

8.1. 设两个电子在场 $U(r) = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2)$ 中运动，若两电子之 间的库仑能比起 $U(r)$ 可以略去，求当一个电子处在基态，另一个电子处在沿 x 方向运动的第一激发态时，两个电子组成的体系的波函数？如果引入相对坐标 $\boldsymbol{R} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{r}_2)$ 和 $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2$，求体系波函数对 $\boldsymbol{R}$，$\boldsymbol{r}$ 的依赖关系。

8.2. 求由三个全同的玻色子组成的体系的所有可能状态。

8.3. 设两个自旋为 $\frac{3}{2}\hbar$ 的全同粒子组成一个体系，问体系对称的自旋波函数有几个？反对称自旋波函数有几个？

8.4. 低能中子在质子上的散射是与自旋有关的。当中子-质子体系是自旋单态时的截面是 $\sigma_1 = 78 \times 10^{-24}\mathrm{cm}^2$，自旋三重态时的截面是 $\sigma_3 = 2 \times$

$10^{-24}cm^2$，令 f_1 和 f_3 是对应的散射振幅，用 f_1 和 f_3 表示下面的答案：

(i) 非极化中子在非极化质子上散射的总截面是多少？

(ii) 设一个原先自旋向上的中子在一个最初自旋向下的质子上散射，中子和质子自旋反转的几率是多少？

(iii) 氢分子有两种形式：质子总自旋为 1 的是正氢，总自旋为 0 的是仲氢。设有一低能中子($\lambda \gg \mathrm{d}$，d 是分子中质子的平均距离)在氢分子上散射。非极化中子在非极化的正氢和仲氢上散射截面之比是多少？

8.5. 一个自旋为$\frac{1}{2}$，质量为 m，能量 $E=\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 的粒子与一个无限重的自旋为$\frac{1}{2}$的靶粒子散射，相互作用的哈密顿量为

$$H_i = A\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 \frac{\mathrm{e}^{-\mu r}}{r} \qquad (\mu > 0)$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}_1$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_2$ 是入射粒子和靶粒子的自旋，在最低级玻恩近似下求微分散射截面$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$，并就自旋初态求平均，对自旋极化末态求和，将$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}$表示为 k 和 θ 的函数。

8.6. 一个动量 p，质量 m 的电子被一个与自旋有关的势

$$V = e^{-\mu r^2}(A + B\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{r}) \qquad (\mu > 0)$$

散射，A，B 是常数，$\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵，令$\frac{\partial \sigma_i}{\partial \Omega}$是初态自旋一定而对所有末态自旋求和的微分截面，下标 i 标志入射电子的初态，$i=\uparrow$ 表示在入射方向极化的自旋朝上，$i=\downarrow$ 表示自旋朝下，在最低级玻恩近似下，计算$\frac{\partial \sigma \uparrow}{\partial \Omega}$ 和$\frac{\partial \sigma \downarrow}{\partial \Omega}$，把它们表示为 p 和散射角 θ 的函数。

8.7. 质子和中子是同位旋二重态。用 $|+\rangle$ 和 $|-\rangle$ 分别表示质子和中子的同位旋态，定义下列算符

$$t_3|\pm\rangle = \pm\frac{1}{2}|\pm\rangle; t_{\pm}|\mp\rangle = |\pm\rangle; t_{\mp}|\mp\rangle = 0$$

算符 $t_1=\frac{1}{2}(t_+ + t_-)$，$t_2=\frac{-\mathrm{i}}{2}(t_+ - t_-)$ 和 t_3 可以用$\frac{1}{2}$ 乘 2×2 泡利矩阵表示，它们形成同位旋空间的矢量 $\boldsymbol{t}$。作为简单模型，N 个核子处在全同的空间态时的哈密顿量可写成

$$H = NE_0 + C_1 \sum_{i<j} \boldsymbol{t}_i \cdot \boldsymbol{t}_j + C_2 Q^2$$

其中 E_0, C_1, C_2 是正常数且 $C_1 > C_2$，$\boldsymbol{t}_i$ 是第 i 个核子的同位旋，Q 是以 e 为单位的总电量，对所有核子对求和。

(i) 证明 $\sum_{i<j} \boldsymbol{t}_i \cdot \boldsymbol{t}_j = \frac{1}{2}\left[T(T+1) - \frac{3}{4}N\right]$，$T$ 是体系的总同位旋量子数。

(ii) 注意质子和中子都是自旋为 $\frac{1}{2}$ 的费米子，求两核子体系的能量本征值和本征函数？各态的总自旋是多少？

(iii) 求四核子体系的能量本征值和本征态；

(iv) 求三核子体系的能量本征值。

8.8. 设两个谐振子的产生和湮灭算符分别是 a_1^+、a_1 和 a_2^+、a_2，证明：

(i) $\boldsymbol{J} = \frac{1}{2} a^+ \boldsymbol{\sigma} a$，$\left(a = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}\right.$，$\boldsymbol{\sigma}$ 是泡利矩阵）具有角动量算符的代数性质；

(ii) $J_+ = J_x + \mathrm{i}J_y = a_1^+ a_2$，$J_- = J_x - \mathrm{i}J_y = a_2^+ a_1$，

(iii) $J = \frac{1}{2} a^+ a$ 的本征值是 $j = \begin{cases} 0, 1, 2, \cdots \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \cdots, \end{cases}$ 进而证明 J^2 的本征值是 $j(j+1)$。

8.9. 讨论一全同费米子体系，它具有 $2p$ 个简并单粒子态 $a_{\pm k}^+ \psi^{(0)}$，$(k = 1, 2, \cdots, p)$，且具有成对的对相互作用

$$H = -G \sum_{l=1}^{p} \sum_{k=1}^{p} a_l^+ a_{-l}^+ a_{-k} a_k$$

定义费米准粒子产生算符 $b_{\frac{1}{2},k}^+ = a_k^-$，$b_{-\frac{1}{2},k}^+ = a_{-k}$。

(i) 证明 H 可表示为

$$\boldsymbol{S}_k = \frac{1}{2} \sum_{\sigma'\sigma''} b_{\frac{\sigma'}{2},k}^+ b_{\frac{\sigma''}{2}k} \langle \sigma' | \boldsymbol{\sigma} | \sigma'' \rangle$$

σ'，σ'' 是 σ_z 的本征值为 ± 1 的本征态。

(ii) 证明准自旋算符 $\boldsymbol{S}_k$ 的 z 分量的本征值为 $\frac{1}{2}$，$-\frac{1}{2}$，0，依赖于 $(k, -k)$ 态是被一对粒子，一对空穴还是一个粒子（破缺对）所占有。

(iii) 证明总准自旋算符 $\sum_k \boldsymbol{S}_k$ 平方的本征值可用总准自旋量子数

$s = \frac{1}{2}(p - v)$ 表示，其中 v 是破缺对数。

(iv) 推导 H 的能谱公式

$$E_v^{(n)} = -\frac{G}{4}(n - v)(2p - n - v + 2)$$

其中 n 是这个态中的总粒子数。用博戈留博夫变换近似计算基态($v = 0$) 的能量。

8.10. 一个量子力学体系，其哈密顿量 $H = H_0 + V, H_0 = \omega a^+ a, V = \lambda(aa + a^+ a^+)$, a 和 a^+ 满足对易关系$[a, a^+] = 1$,

(i) 以微扰论方法算基态能量，准确到 λ^2 级，

(ii) 用博戈留博夫 u、v 变换 $b = ua + va^+$，求基态能量的准确值并与 (i) 的结果相比较。

8.11. 某费米子体系的每个单粒子能级都是二重简并的。属于单粒子能级 ε_ν 的两个简并态用 $\nu, \bar{\nu}$ 标记，相应的产生、湮灭算符是 $a_\nu^+, a_\nu, a_{\bar{\nu}}^+, a_{\bar{\nu}}$，定义

$$S_\nu^+ = a_\nu^+ a_{\bar{\nu}}^+, S_\nu = (S_\nu^+)^+ = a_{\bar{\nu}} a_\nu, n_\nu = a_\nu^+ a_\nu + a_{\bar{\nu}}^+ a_{\bar{\nu}}$$

$S_\nu^+(S_\nu)$ 是在能级 ε_ν 上产生(湮灭)一对粒子的算符，n_ν 是能级 ε_ν 上的粒子数算符，证明：

(i) $[S_\mu, S_\nu^+] = (1 - n_\nu)\delta_{\mu\nu}$

$[n_\mu, S_\nu^+] = 2S_\nu^+\delta_{\mu\nu}$

$[n_\mu, S_\nu] = -2S_\nu\delta_{\mu\nu}$

(ii) 若体系由两个费米子组成，体系的哈密顿量是

$$H = \sum_\nu \varepsilon_\nu(a_\nu^+ a_\nu + a_{\bar{\nu}}^+ a_{\bar{\nu}}) - G\sum_{\mu,\nu} a_\mu^+ a_{\bar{\mu}}^+ a_{\bar{\nu}} a_\nu$$

$$= \sum_\nu \varepsilon_\nu n_\nu - G\sum_{\mu,\nu} S_\mu^+ S_\nu$$

试求双原子分子的振动能谱和转动能谱。

8.14. 采用莫尔斯势$V = D(1 - e^{-2\beta\xi})^2$,$\xi = \frac{r-a}{a}$作为双原子分子势能的近似形式,试确定$k = 0$的振动能谱。($k$为振动量子数)。

8.15. 假定H_2^+分子中两质子被固定,间距是0.106nm,(i)画出电子沿质子连线方向的势图;(ii)画出H_2^+两最低能态的波函数,粗略说明它们和氢原子波函数的关系,说明哪个波函数对应基态,为什么?(iii)当两个氢原子分离无穷远时,两最低态的能级有什么变化?

* 第九章　路 径 积 分

迄今为止，我们已经介绍了量子力学的两种等价的表述形式——波动力学和矩阵力学。在波动力学中，量子化的方案是通过将经典力学中的哈密顿-雅可比方程改为量子力学的薛定谔方程，表征体系量子化的常数——普朗克常数作为系数进入薛定谔方程来实现。在矩阵力学中，量子化的方案是通过将力学量用算符（给定表象后，用矩阵）表示，将经典的泊松括号改写为量子的泊松括号来实现。表征体系量子化的普朗克常数出现在对易关系中。在本章中，我们将介绍第三种量子化的方案——狄拉克和费曼的路径积分方法。这种方案的出发点和引入量子化的方式都与前两种方案不同。它把在经典力学中一个粒子从某一个状态出发，经过一个确定的轨道或者说某一条确定的路径到达另一个状态的概念，推广为可以经过无数个轨道，或者说无数条路径才到达另一个状态。各个轨道各以一定的几率出现。经常有人说，经典力学中有轨道的概念，量子力学中没有轨道，玻尔量子论中的轨道只是量子力学中几率最大的地方。严格说来，这句话应该理解为：量子力学中也可以有“轨道”，不过是无穷根轨道。不同轨道有不同的几率。一个粒子从确定的初态出发，可以以各种不同的几率循各个不同的可能轨道到达末态。无穷“多”轨道实际上就相当于“无”轨道。各种可能的轨道各有不同的几率，就意味着一般说来没有几率等于1的确定的轨道。也可以说，如果只有一个轨道出现的几率为1，其他所有的轨道的几率均为零。那就回到了经典力学。本章将遵循可以有无穷多个各以一定几率出现的轨道的思路建立量子力学，这就是路径积分。可以证明，路径积分方法′波动力学、矩阵力学完全等效。用路径积分的方案也可以建立薛定谔方程。事实上，在理论物理的许多领域中，比如规范场，特别是非阿贝尔规范场的量

子化，量子引力理论等等，路径积分的量子化方案甚至比正则量子化更方便，也更经常被采用。

§9.1 经典作用量和量子力学振幅

在经典力学中，粒子的运动沿着确定的轨道进行。在量子力学中，粒子的运动状态用量子态描述。给定表象后，量子态可以用波函数，例如 $\psi(x,t)$ 表示。$\psi(x,t)$ 表示在 t 时刻，粒子出现在 x 处的几率密度振幅。在下一个时刻，随着波函数的变化，粒子又以另外的几率出现在空间的不同地点。因此，在量子力学中，一般说来，粒子并非沿着一个确定的轨道运动。而是每个轨道都有可能出现，都有一定的几率振幅。

为方便起见，以一维的情况为例。在经典力学中，一个粒子，在初始时刻 t_a，从 x_a 点出发，最后在 t_b 时刻到达 x_b 点。以后，为简便起见，记粒子从 a 到 b 的运动路径为 $x(t)$，且 $x(t_a)=x_a$，$x(t_b)=x_b$，在量子力学中，因为有各个不同的可能的轨道，每个不同的轨道又有不同的几率振幅，因此可以认为，存在一个"核"函数 $K(b,a)$，它表征从点 a 到点 b 的几率振幅。它是从端点 a 到 b 的一切可能的轨道的贡献之和。注意，这种情况和经典力学完全不同，经典力学只有一条特殊的路径，即经典轨道，以 $\bar{x}(t)$ 表示。量子力学可以有各种不同的 $x(t)$。

1. 经典作用量

在研究各种不同的路径 $x(t)$ 以及它们的贡献之前，先回忆一下经典力学中的各种表述。在经典力学中，经典轨道 $\bar{x}(t)$ 可由最小作用量原理给出。经典作用量是

$$S=\int_{t_a}^{t_b}L(\dot{x},x,t)\mathrm{d}t \tag{9.1.1}$$

L 是体系的拉格朗日密度，满足

$$L=\frac{m}{2}\dot{x}^2-V(x,t) \tag{9.1.2}$$

第二个例子是线性谐振子，拉格朗日密度是

$$L(\dot{x},x,t) = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 - \omega^2 x^2) \tag{9.1.10}$$

由运动方程(9.1.8)式得

$$m(\ddot{x} + \omega^2 x) = 0 \tag{9.1.11}$$

(9.1.11)式的解是

$$x = A\cos\omega t + B\sin\omega t \tag{9.1.12}$$

由边界条件 $x(t_a) = x_a$, $x(t_b) = x_b$ 得

$$x_a = A\cos\omega t_a + B\sin\omega t_a \tag{9.1.13}$$

$$x_b = A\cos\omega t_b + B\sin\omega t_b \tag{9.1.14}$$

联立(9.1.13),(9.1.14)式，解出 A 和 B，结果是

$$A = \frac{x_a\sin\omega t_b - x_b\sin\omega t_a}{\sin\omega T} \tag{9.1.15}$$

$$B = -\frac{(x_a\cos\omega t_b - x_b\cos\omega t_a)}{\sin\omega T} \tag{9.1.16}$$

$$T \equiv t_b - t_a \tag{9.1.17}$$

将(9.1.12),(9.1.15)和(9.1.16)式代入(9.1.10)式，得

$$L = \frac{m\omega^2}{2}[-(A^2 - B^2)\cos 2\omega t - 2AB\sin 2\omega t] \tag{9.1.18}$$

最后得出

$$S_{cl} = \int_{t_a}^{t_b} L\mathrm{d}t = \frac{m\omega}{2\sin\omega T}(x_a^2 + x_b^2)\cos\omega T - 2x_a x_b \tag{9.1.19}$$

2. 量子力学振幅

现在将这些结果推广到量子力学。量子力学与经典力学的不同在于：一是不仅只有一条路径对从 a 到 b 的运动有贡献，而是所

有路径都有贡献；二是所有的路径对几率振幅的贡献，就模而言是相同的，但不同的路径贡献的位相不同；三是每条路径所贡献的位相与 $S[x(t)]/\hbar$ 成正比，其中 $S[x(t)]$ 是这条路径所对应的作用量。总起来说就是：路径积分量子化的方案假定从时刻 t_a，给定点 x_a 跃迁到时刻 t_b，给定点 x_b 的几率 $P(b,a)$ 可写成

$$P(b,a) \equiv |K(b,a)^2| = \left|\sum \phi[x(t)]\right|^2 \quad (9.1.20)$$

求和对从 a 到 b 的所有路径进行。而且

$$\phi[x(t)] = \text{const} \cdot \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S[x(t)]} \quad (9.1.21)$$

式中 $S[x(t)]$ 是路径 $x(t)$ 所对应的作用量。(9.1.21) 式中的常数，可由 $K(b,a)$ 的归一条件给出。

下面对路径积分的量子化方案作一些说明：

(i) 在路径积分的量子化方案中，普朗克常数是作为位相因子的一部分出现的。在(9.1.20) 和(9.1.21) 式中，除$\hbar$外，其他所有的量都是经典的量。S 的被积函数中的 $L(\dot{x},x,t)$ 中的 $\dot{x}$，也是个经典的速度，而不是算符。注意 $S=\int L\mathrm{d}t$ 的量纲是能量・时间，与$\hbar$的量纲相同，(9.1.21) 式中指数上是无量纲的。由于所有路径对 $K(b,a)$ 的贡献，在模上相同，但位相不同，而相干来自位相，因而 (9.1.20) 式中的 $P(b,a)$ 包含了各个路径的相干的贡献。

(ii) 熟知，当$\hbar\to 0$ 时，量子力学过渡到经典力学。经典极限相当于$\hbar$是个小量，或者说，$S/\hbar \gg 1$，由

$$\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}S}{\hbar}} = \cos S/\hbar + \mathrm{i}\sin S/\hbar \quad (9.1.22)$$

这时相当于角度 $S/\hbar$很大的情况。如果将路径作一个小变化，令 $x\to x+\delta x$，相应地 S 也有一个变化 δS，但在经典极限下，因为 $\hbar\to 0$，$\dfrac{\delta S}{\hbar}$ 仍然是个大量，$\cos\left(\dfrac{\delta S}{\hbar}\right)$ 和 $\sin\left(\dfrac{\delta S}{\hbar}\right)$ 仍然是个在 -1 和 $+1$ 之间振荡得很快的量，它的总的贡献必然为零。因为如果一条

路径对 $K(b,a)$ 的贡献为正，一定可以在足够近的邻域，在经典意义下找到另一条贡献为负的路径，使求和后总的效果相互抵消。只有对经典轨道 $\overline{x}(t)$，由于 $S[\overline{x}(t)]$ 极小，$\delta S[\overline{x}(t)]=0$，与 $\hbar\to 0$ 同数量级，不能找到另一条路径把它的贡献消去。这时

$$K(b,a)=\text{const}\cdot e^{\frac{i}{\hbar}S_{cl}} \tag{9.1.23}$$

而 $S_{cl}=S[\overline{x}(t)]$ 是经典轨道对应的作用量。

(iii) 但是，应该指出，作用量 S 对两个端点 x_b 和 x_a 的依赖很大。修改端点 a 和 b，会大大改变 S 的数值，从而改变 $\phi[x(t)]$ 及核 K 的值。

§9.2 路径积分

本节将讨论路径积分的具体计算方法。公式

$$K(b,a)=\sum\phi(x)=\sum\text{const}\cdot e^{\frac{i}{\hbar}S[x(t)]} \tag{9.2.1}$$

中的求和，对所有可能的路径进行。而变量 x 又是 t 的函数，因此，(9.2.1) 式实际上是个泛函积分：积分的自变量不是一个参数而是一个函数。为了计算(9.2.1) 式的泛函积分，我们先回忆一下高等数学中一般的黎曼积分的计算。通常，对于积分 $A=\int_a^b f(x)\mathrm{d}x$，在计算时，将区间$[a,b]$ 分成 N 等分，令 $N\varepsilon=x_b-x_a$，则

$$A=\lim_{\varepsilon\to 0}\varepsilon\sum_i f(x_i)=\int_a^b f(x)\mathrm{d}x \tag{9.2.2}$$

现在的不同在于，x 不是个参数，而是 t 的函数。遵循普通积分的思路，我们将独立变数 t 分成 N 等分。如图 9.2.1，令

$$\begin{aligned}&N\varepsilon=t_b-t_a\\&\varepsilon=t_{i+1}-t_i\\&t_0=t_a,\ t_N=t_b\\&x_0=x_a,\ x_N=x_b\end{aligned} \tag{9.2.3}$$

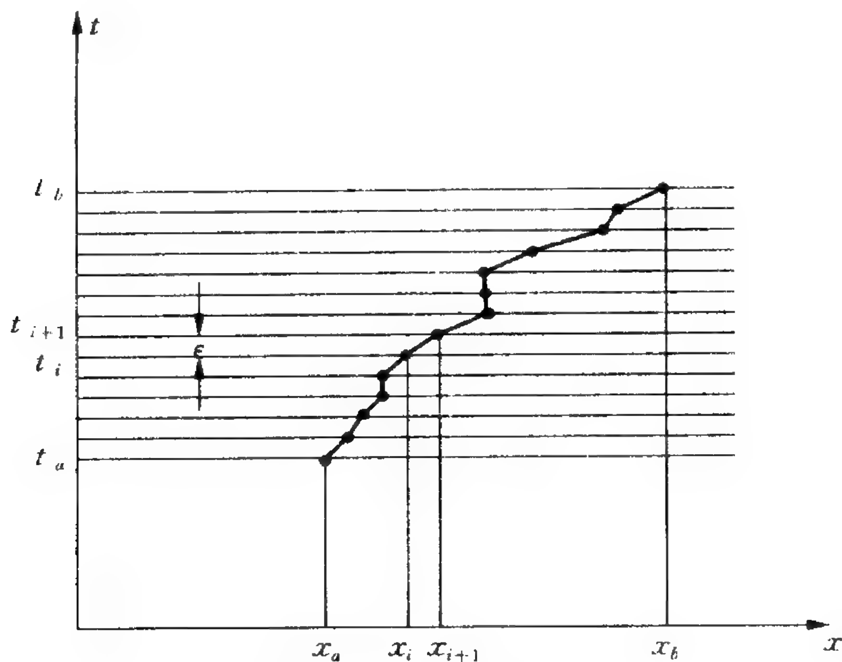


图 9.2.1　x 与 t 的函数关系

在 t-x 图中，显然有

$$x(t) = x_{i-1} + (x_i - x_{i-1})\frac{t - t_{i-1}}{t_i - t_{i-1}}, \quad t_{i-1} \leqslant t \leqslant t_i \tag{9.2.4}$$

固定一个 t_i，对于一条固定的路径，对应一个 x_i。对于不同的路径，相当于 x_i 取不同的数值，或者说，对于不同的路径，同一个 t_i 将对应一组不同的 $x_1, \cdots, x_{N-1}$ 值。注意 $x_0 = x_a, x_N = x_b$ 是两端的固定点。因此取值只能从 x_1 到 x_{N-1}。对所有不同的路径作积分，就等于对各种不同的 $x_1, \cdots, x_{N-1}$ 的所有可能取值求和，然后让区间 $\varepsilon \to 0$，即

$$\begin{aligned} K(b,a) &= \lim_{N\to\infty} K^N(b,a) \\ &= \lim_{N\to\infty}\int\cdots\int\phi[x(t)]\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1} \\ &= \lim_{\varepsilon\to 0}\frac{1}{A}\int\cdots\int \mathrm{e}^{\frac{i}{\hbar}S[b,a]}\frac{\mathrm{d}x_1}{A}\frac{\mathrm{d}x_2}{A}\cdots\frac{\mathrm{d}x_{N-1}}{A} \end{aligned} \tag{9.2.5}$$

(9.2.5) 式是 (9.2.2) 式的直接推广。但由于当 $\varepsilon \to 0$ 时，这个极限

不一定严格存在，因此在积分时加上了一个归一因子 A，A 依赖于 ε，以保证(9.2.5)式的极限存在。一般说来，决定归一因子 A 十分困难。但对一维自由粒子情况，以后将证明

$$A=\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{1/2} \tag{9.2.6}$$

以后为书写方便起见，将(9.2.5)式写成

$$K(b,a)\equiv\int_a^b e^{\frac{i}{\hbar}S[b,a]}\mathscr{D}x(t) \tag{9.2.7}$$

的泛函积分形式。式中

$$S[b,a]=\int_{t_a}^{t_b}L(\dot{x},x,t)\mathrm{d}t \tag{9.2.8}$$

在进一步讨论量子力学的路径积分表述之前，我们先研究一下(9.2.7)式的 $K(b,a)$ 的一些性质。

1. 相邻事件的泛函积分

在时间上相邻的两个事件，积分 $K(b,a)$ 满足简单的规律。设 t_c 是在 t_a 和 t_b 之间的某一个时刻，由(9.2.8)式得

$$S[b,a]=S[b,c]+S[c,a]$$

因此

$$K(b,a)=\int e^{\frac{i}{\hbar}S[b,c]+\frac{i}{\hbar}S[c,a]}\mathscr{D}x(t) \tag{9.2.9}$$

由于总可以将任何积分路径分成两部分：一部分起始点在 x_a，而终点在 $x_c=x(t_c)$，第二部分起点在 x_c，而终点在 x_b。(图 9.2.2)因此从 a 到 b 的积分可以分解为从 a 到 c 的所有路径积分，然后再从 c 到 b 的所有路径积分，而且由于在 t_c 时刻，对于不同路径，x 既可取值 x_c(即在 c 点)，也可以取与 x 轴平行的 t_c 线上任何一点的值，因此，还要对所有可能的 x_c 值积分。于是得

$$K(b,a)=\int_{x_c}\int_c^b e^{\frac{i}{\hbar}S[b,c]}K(c,a)\mathscr{D}x\mathrm{d}x_c$$

$$= \int_{x_c} K(b,c)K(c,a)\mathrm{d}x_c \qquad (9.2.10)$$

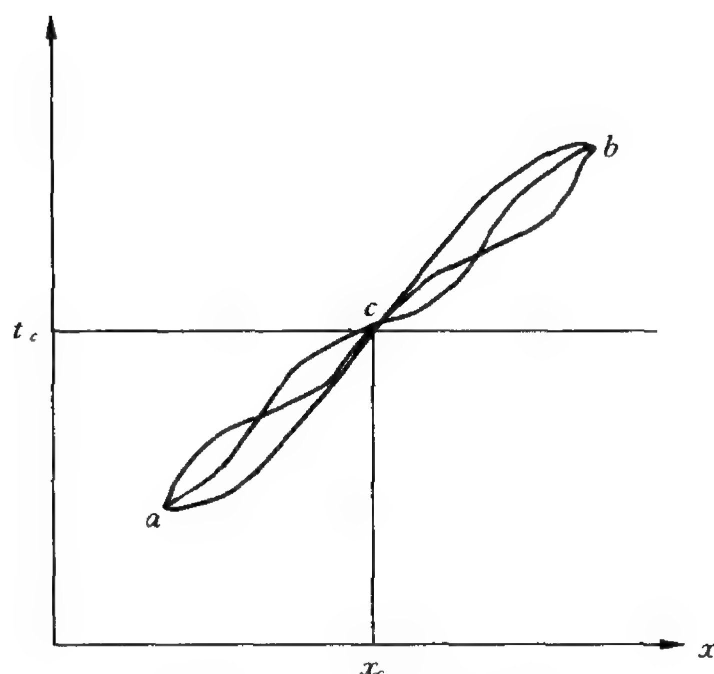


图 9.2.2 a-c-b 路径积分

现在对(9.2.10)式作进一步推广。若在$[a,b]$区间中选两点c和d,令$t_a < t_c < t_d < t_b$,则依次用(9.2.10)式后得

$$K(b,a) = \int_{x_c}\int_{x_d} K(b,d)K(d,c)K(c,a)\mathrm{d}x_c\mathrm{d}x_d \qquad (9.2.11)$$

同理,如果将区间$[a,b]$分成N段,有

$$K(b,a) = \int_{x_1}\int_{x_2}\cdots\int_{x_{N-1}} K(b,N-1)K(N-1,N-2)\cdots K(i+1,i)\cdots K(1,a)\mathrm{d}x_1\mathrm{d}x_2\cdots\mathrm{d}x_{N-1} \qquad (9.2.12)$$

其中$K(i+1,i)$由于点i和点$i+1$可以选得足够接近,因此可写成

$$K(i+1,i) = \frac{1}{A}\int e^{\frac{i}{\hbar}S[i+1,i]}\mathscr{D}x = \frac{1}{A}\int e^{\frac{i}{\hbar}\int L\mathrm{d}t}\mathscr{D}x$$
$$= \frac{1}{A}\int e^{\frac{i\varepsilon L}{\hbar}}\mathscr{D}x$$

$$\approx \frac{1}{A}\exp \frac{\mathrm{i}\varepsilon}{\hbar}L\left(\frac{x_{i+1}-x_i}{\varepsilon},\frac{x_{i+1}+x_i}{2},\frac{t_{i+1}+t_i}{2}\right) \tag{9.2.13}$$

比较(9.2.12)和(9.2.5)式得

$$\phi[x(t)]=\lim_{\varepsilon\to 0}\prod_{i=0}^{N-1}K(i+1,i) \tag{9.2.14}$$

2. 路径积分方法对自由粒子的应用

现在来计算自由粒子的核函数 $K(b,a)$。$K(b,a)$ 又称为费曼振幅，它可以直接用(9.2.5)式来计算。

对于自由粒子，$L=\frac{m}{2}\dot{x}^2$，

$$\begin{aligned} S[b,a] &= \int_{t_a}^{t_b}\frac{m}{2}\dot{x}^2\mathrm{d}t=\sum_{i=1}^{N}\int_{t_{i-1}}^{t_i}\frac{m}{2}\left(\frac{x_i-x_{i-1}}{t_i-t_{i-1}}\right)^2\mathrm{d}t \\ &= \sum_{i=1}^{N}\frac{m}{2\varepsilon}(x_i-x_{i-1})^2 \end{aligned} \tag{9.2.15}$$

将(9.2.15)式代入 $K(b,a)$ 的表示式(9.2.5)式，并用(9.2.6)式得

$$\begin{aligned} K(b,a)=\lim_{\varepsilon\to 0}\int\cdots\int\exp\frac{\mathrm{i}m}{2\hbar\varepsilon} \\ \times\sum_{i=1}^{N}(x_i-x_{i-1})^2\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1}\left(\frac{2\pi\mathrm{i}\hbar\varepsilon}{m}\right)^{-N/2} \end{aligned} \tag{9.2.16}$$

直接积分得

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{2\pi\hbar\mathrm{i}\varepsilon}{m}\right)\mathrm{d}x_1\exp\frac{\mathrm{i}m}{2\hbar\varepsilon}[(x_2-x_1)^2+(x_1-x_0)^2 \\ &= \left(\frac{2\pi\mathrm{i}\hbar\cdot 2\varepsilon}{m}\right)^{-1/2}\exp\left[\frac{m\mathrm{i}}{2\hbar(2\varepsilon)}(x_2-x_0)^2\right] \end{aligned} \tag{9.2.17}$$

将上式乘上$\left(\frac{2\pi\mathrm{i}\hbar\varepsilon}{m}\right)^{-1/2}\exp\left[\frac{m\mathrm{i}}{2\hbar\varepsilon}(x_3-x_2)^2\right]$再对 x_2 积分后得

$$\left(\frac{2\pi i \hbar \cdot 3\varepsilon}{m}\right)^{-1/2} \exp\left[\frac{mi}{2\hbar(3\varepsilon)}(x_3 - x_0)^2\right] \quad (9.2.18)$$

重复上述计算，一直到对 x_{N-1} 积分后，有

$$K_0^N(b,a) = \left(\frac{2\pi i \hbar \cdot N\varepsilon}{m}\right)^{-1/2} \exp\left[\frac{mi(x_N - x_0)^2}{2\hbar N\varepsilon}\right] \quad (9.2.19)$$

由于 $N\varepsilon = t_b - t_a$，将(9.2.19)式代入(9.2.16)式后，得

$$K(b,a) = \left[\frac{2\pi i \hbar(t_b - t_a)}{m}\right]^{-1/2} \exp\left[\frac{im(x_b - x_a)^2}{2\hbar(t_b - t_a)}\right] \quad (9.2.20)$$

利用自由粒子的经典作用量 S_{cl} 的表示式(9.1.9)式，可将上式写成

$$K(b,a) = \left[\frac{2\pi i \hbar(t_b - t_a)}{m}\right]^{-1/2} \exp \frac{i}{\hbar} S_{cl} \quad (9.2.21)$$

(9.2.21)式表明，对于自由粒子情况，量子力学虽然有无穷多个路径从 a 到 b，但它的结果和经典力学只有一个路径时，相应的指数函数上的位相相同，不同的只在于多了一个归一因子 $\left[\frac{2\pi i \hbar(t_b - t_a)}{m}\right]^{-1/2}$。但是这个归一因子十分重要，它决定了粒子出现的几率。为说明这个问题，我们把(9.2.21)式中的 b 点和 a 点明显地标出来：

$$K(x_b, t_b; x_a, t_a) = \left[\frac{m}{2\pi i \hbar(t_b - t_a)}\right]^{1/2} \exp \frac{i}{\hbar} S_{cl} \quad (9.2.22)$$

因此，粒子到达 b 点的几率 $P(b)$ 是

$$P(b)\mathrm{d}x = |K(x_b, t_b; x_a, t_a)|^2 \mathrm{d}x = \frac{m}{2\pi \hbar(t_b - t_a)} \mathrm{d}x \quad (9.2.23)$$

显然，这只是个相对几率，这个几率只与$(t_b - t_a)$有关，而与 x 无

关，因此(9.2.23)式对x的积分发散。这和量子力学中自由粒子对应的平面波在全空间中积分发散，只能用箱归一化或用δ函数处理一致。事实上，在经典力学中，粒子从x_a出发，到达$x_b \to x_b + \mathrm{d}x$的几率必然和在$\mathrm{d}x$间隔中速率的变化$\mathrm{d}v$成比例。对于自由粒子，有

$$\mathrm{d}v = \frac{\mathrm{d}x}{t_b - t_a} \tag{9.2.24}$$

而量子力学情况下的(9.2.23)式，只是说明粒子出现在$\mathrm{d}x$中的几率是$\frac{m\mathrm{d}v}{2\pi\hbar} = \frac{\mathrm{d}p}{h}$，这正是以前用平面波讨论时熟知的结果。

3. 德布罗意关系

我们现在来说明，由路径积分的方法可以说明德布罗意关系：$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$，$\varepsilon = \hbar\omega$。

为方便起见，取a点为零点。$x_a = 0, t_a = 0$，b点为(x,t)点，由(9.2.22)式得

$$K(x,t,0,0) = \left(\frac{m}{2\pi \mathrm{i}\hbar t}\right)^{1/2} \exp\frac{\mathrm{i}mx^2}{2\hbar t} \tag{9.2.25}$$

固定时间t，则K的实部$\mathrm{Re}K$随x的变化如图9.2.3所示。由图可

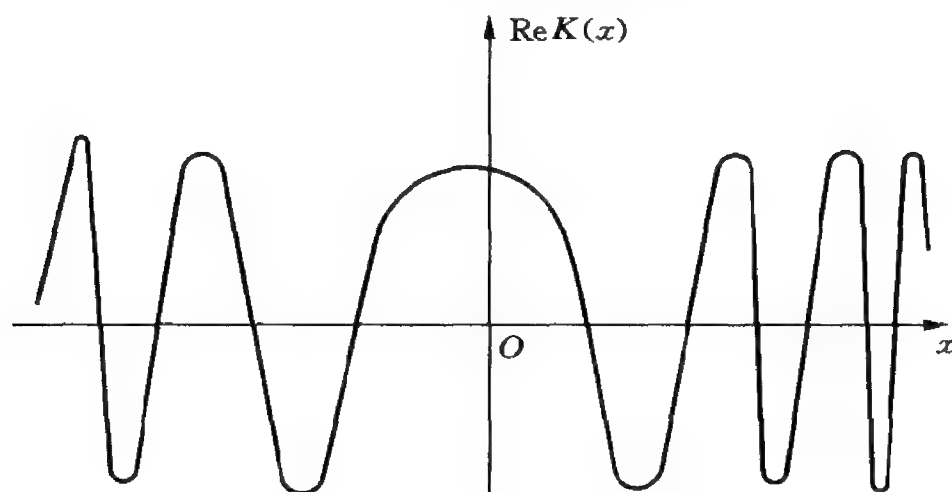


图9.2.3 ReK(x)-x的变化

见，$\mathrm{Re}K(x)$ 是个随 x 远离原点而振荡越来越快的函数。在离原点足够远处，振荡很快，两个相邻的波节之间的距离近似地可视为常数。振幅的变化行为类似于一个正弦波。当 $x \to x + \lambda$ 后，(9.2.25)式中的位相应该改变 2π，即

$$2\pi = \frac{m(x+\lambda)^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar t} = \frac{mx\lambda}{\hbar t} + \frac{m\lambda^2}{2\hbar t} \qquad (9.2.26)$$

由于 $x \gg \lambda$，(9.2.26) 式 λ^2 项可略去，于是得

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{h}{p} \quad 或 \quad \boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$$

这正是德布罗意关系式中的动量和波长的关系。

为了得出德布罗意关系式中的能量与角频率的关系，我们在(9.2.25)式中，固定 x，在图 9.2.4 中画出 $\mathrm{Re}K$ 与 t 的曲线，找出自

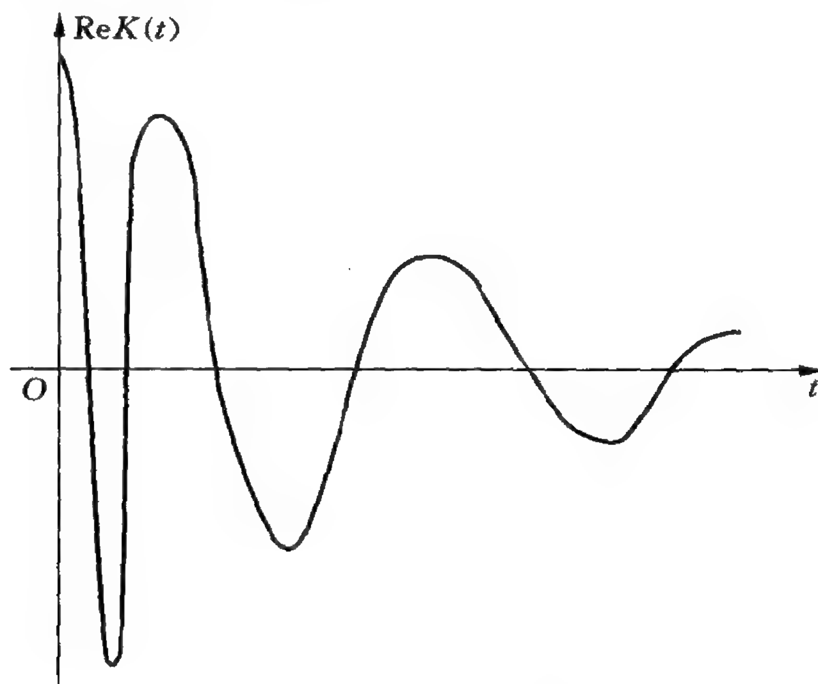


图 9.2.4 ReK-t 关系

由粒子的核和时间的依赖关系。从 $\mathrm{Re}K \sim t$ 的曲线看出，频率和振幅都随 t 改变而改变。假定 t 很大，并略去振幅的变化。振动周期 T 是位相增加 2π 所需要的时间。由(9.2.25) 式，得

$$2\pi = \frac{mx^2}{2\hbar t} - \frac{mx^2}{2\hbar(t+T)} = \frac{mx^2}{2\hbar t^2}\left(\frac{T}{1+T/t}\right) \quad (9.2.27)$$

由于 $t \gg T$，$\omega = 2\pi/T$，(9.2.27) 式化简为

$$\omega \approx \frac{m}{2\hbar}\left(\frac{x}{t}\right)^2 = \frac{\varepsilon}{\hbar} \quad (9.2.28)$$

这正是德布罗意关系。

4. 归一因子A

最后对归一因子 A 作些讨论。在上述的计算中，我们已经假定 A 满足(9.2.6) 式。现在来证明，对自由粒子情况，公式(9.2.6) 式确实成立。的确，无论归一因子 A 采用何种形式，重复自由粒子的计算后，总可证实 $K(b,a)$ 与 $e^{\frac{i}{\hbar}S_{cl}[b,a]}$ 成正比，即有

$$K(b,a) = N(t_b - t_a)e^{\frac{i}{\hbar}S_{cl}[b,a]} \quad (9.2.29)$$

$N(t_b - t_a)$ 是个与$(t_b - t_a)$ 有关的函数。在区间$[a,b]$ 中取一点 c，利用公式(9.2.10) 式，并取 $x_a = x_b = 0$ 得

$$N(t_b - t_a) = N(t_b - t_c)N(t_c - t_a)\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{im}{2\hbar}\frac{x_c^2}{t_b - t_c}} e^{\frac{im}{2\hbar}\frac{x_c^2}{t_c - t_a}} dx_c \quad (9.2.30)$$

积分后有

$$N(t_b - t_a) = N(t_b - t_c)N(t_c - t_a)\left[\frac{2\pi\hbar i(t_b - t_c)(t_c - t_a)}{m(t_b - t_a)}\right]^{1/2} \quad (9.2.31)$$

(9.2.31) 式是个关于函数 $N(t)$ 的方程，因为 $N(t_b - t_a)$，$N(t_b - t_c)$ 及 $N(t_c - t_a)$ 有相同的函数形式，它们之间的不同仅仅是宗量不同，于是得

$$N(t_b - t_a) = \left[\frac{2\pi i\hbar(t_b - t_a)}{m}\right]^{-1/2} \quad (9.2.32)$$

这正是(9.2.21)式的比例常数。这个计算表明,(9.2.6)式给出的归一常数 A 是正确的。因为用它算出的费曼振幅 $K(b,a)$ 和一般讨论给出的结果一致。

§9.3 高斯积分

路径积分量子化的方法虽则方便易行,但费曼振幅 $K(b,a)$ 的计算,由于涉及泛函积分,实际上并不容易。特别是归一常数 A 的计算,在许多情况下是十分困难的。但是有一类积分,称为高斯积分,计算起来并不困难。这是一种在指数上的幂次不高于二次的积分。在量子力学中这相应于作用量 S 所涉及的路径仅限于 $x(t)$ 或 $\dot{x}(t)$ 的幂次不高于二次的情况。

设粒子的拉格朗日密度具有如下形式:

$$L = a(t)\dot{x}^2 + b(t)\dot{x}x + c(t)x^2 + d(t)\dot{x} + e(t)x + f(t) \tag{9.3.1}$$

作用量 S 是在固定两个端点后函数 L 对时间 t 的积分。谐振子情况是(9.3.1)式的特例。现在计算费曼振幅

$$K(b,a) = \int_a^b \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x},x,t)\right]\mathscr{D}x(t) \tag{9.3.2}$$

积分对从 (x_a,t_a) 到 (x_b,t_b) 的所有路径进行。当然,我们也可以用上一节的办法,将积分区间分成许多小段,由于(9.3.2)式中指数上的因子是平方型的,因而这个积分是可以完成的。但现在不用这种方法。下面的计算能更清晰地表现 $K(b,a)$ 的重要特征。

令 $\bar{x}(t)$ 是固定在同样端点 a 和 b 之间的经典路径。$\bar{x}(t)$ 是作用量 S 取极小值的路径,记经典作用量为

$$S_{cl}[b,a] = S[\bar{x}(t)] \tag{9.3.3}$$

引入新变数 y,令

$$y = x - \bar{x} \tag{9.3.4}$$

如图 9.3.1，引入 y 后，代替定义在路径上的一点 x，我们可以用这

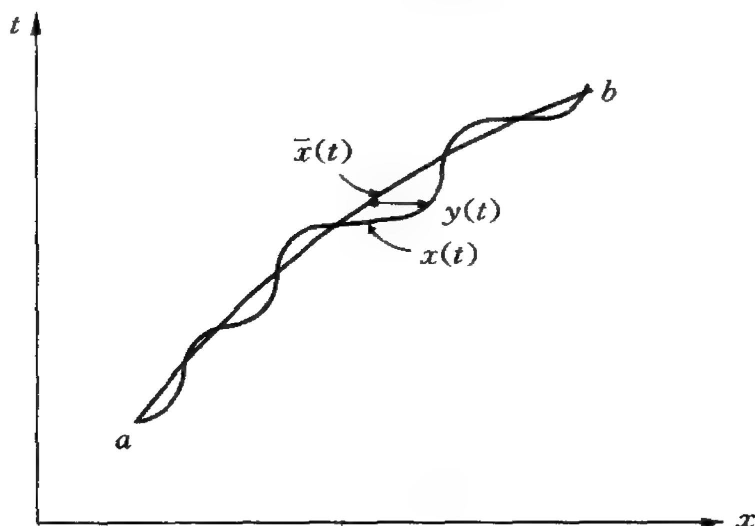


图 9.3.1　积分路径上的点用变数来代替

一点和经典路径 $\bar{x}$ 的距离来代替。由于

$$\mathrm{d}x = \mathrm{d}y,\ \mathscr{D}x = \mathscr{D}y \tag{9.3.5}$$

对 x 的泛函积分可以改成对 y 的泛函积分。而作用量 S 是

$$\begin{aligned} S[x(t)] &= S[\bar{x}(t) + y(t)] \\ &= \int_{t_a}^{t_b} [a(t)(\dot{\bar{x}}^2 + 2\dot{\bar{x}}\dot{y} + \dot{y}^2) + b(t)(\dot{\bar{x}} + \dot{y})(\bar{x} + y) + \cdots]\mathrm{d}t \end{aligned} \tag{9.3.6}$$

在(9.3.6) 式中，不含 y 的项的积分的总的贡献刚好就是 $S_{cl}[b,a]$，而含 y 的一级项的积分必为零，因为 $\bar{x}$ 是 S 的极小值，因而准确到 δx 即 y 的线性项，δS 必为零，剩下的只是 y 的二级项。结果是

$$S[\bar{x}(t)] = S_{cl}[b,a] + \int_{t_a}^{t_b} [a(t)\dot{y}^2 + b(t)\dot{y}y + c(t)y^2]\mathrm{d}t \tag{9.3.7}$$

这个积分并不依赖于经典路径，代入(9.3.2) 式后得

$$K(b,a) = \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_{cl}[b,a]}\int_0^0\left(\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}[a(t)\dot{y}^2\right.\right.$$

$$+ b(t)\dot{y}y + c(t)y^2]\Big\}\Big) \mathscr{D}y(t) \qquad (9.3.8)$$

因为所有路径的端点都是 a 和 b,而在两个端点处,y 均为零。因此,在(9.3.8)式中,泛函积分的起点和终点均为零,也就是说,$y(t)$ 的所有路径都从 $y=0$ 出发,最后又回到 $y=0$ 处。于是,所有路径对(9.3.8)式积分的贡献只能是两个端点的时间的函数。费曼振幅 $K(b,a)$ 可写成

$$K(b,a) = e^{\frac{i}{\hbar}S_{cl}[b,a]}F(t_a,t_b) \qquad (9.3.9)$$

§9.2 中对自由粒子的计算是(9.3.9)式的特例。

由此得出结论:对所有 L 中只含不高于 x 和 $\dot{x}$ 的二次型的高斯积分,其费曼振幅 $K(b,a)$ 的位相是以$\hbar$为单位所量度的经典作用量。$K(b,a)$ 对 x_a,x_b 的全部依赖关系已经全部包含在因子 $e^{\frac{i}{\hbar}S_{cl}[b,a]}$ 中。整个积分由于只依赖于 y 和 $\dot{y}$ 的二次齐次项,因此,(9.3.1)式中 L 的线性项 $d(t)\dot{x}+e(t)x+f(t)$ 实际上对 $K(b,a)$ 无贡献。也就是说 $K(b,a)$ 与 $d(t),e(t),f(t)$ 无关。(9.3.9)式中的 $F(t_a,t_b)$ 相当于归一因子。如果 L 中只含动能项,相当于自由粒子情况,$F(t_a,t_b)$ 由(9.2.32)式给出。

现在讨论线性谐振子的归一因子。对于线性谐振子

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{m\omega^2x^2}{2} \qquad (9.3.10)$$

它的经典作用量由(9.1.19)式表示。将(9.1.19)式代入(9.3.9)式,得

$$K(b,a) = F(T)\exp\left\{\frac{im\omega}{2\hbar\sin\omega T}[(x_a^2+x_b^2)\cos\omega T - 2x_ax_b]\right\} \qquad (9.3.11)$$

式中 $T=t_b-t_a$,用和自由粒子决定归一因子同样的方法,利用公式(9.2.10)式,并取 $x_a=x_b=0$,得

$$\frac{F(t_b - t_a)}{F(t_b - t_c)F(t_c - t_a)} = \left(\frac{\mathrm{i}\pi 2\hbar}{m\omega}\right)^{\frac{1}{2}}\left[\frac{\sin\omega(t_b - t_c)\sin(t_c - t_a)}{\sin\omega(t_b - t_a)}\right]^{1/2}$$
(9.3.12)

于是有

$$F(t_b - t_a) = \left[\frac{m\omega}{2\pi\mathrm{i}\hbar\sin\omega(t_b - t_a)}\right]^{1/2} \qquad (9.3.13)$$

当 $\omega \to 0$ 时，

$$F(t_b - t_a) = \left[\frac{m}{2\pi\mathrm{i}\hbar(t_b - t_a)}\right]^{1/2} = N(t_b - t_a) \qquad (9.3.14)$$

这正是自由粒子的结果(9.2.32)式。

容易将这些结果推广到受迫谐振子的情况，对受迫谐振子，拉格朗日密度为

$$L = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + f(t)x \qquad (9.3.15)$$

根据上面的讨论，对于高斯积分，线性项不起作用。因而 $K(b,a)$ 仍然具有(9.3.9)式的形式，而且归一因子也具有(9.3.13)式的形式，即

$$K(b,a) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\pi\mathrm{i}\hbar\sin\omega T}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_{cl}[b,a]} \qquad (9.3.16)$$

但必须指出，这时的 $S_{cl}[b,a]$ 与谐振子的经典作用量(9.1.9)式不同。可以证明，这时的经典作用量 $S_{cl}[b,a]$ 是

$$S_{cl}[b,a] = \int_{t_a}^{t_b} L\mathrm{d}t$$

$$S_{cl} = \frac{m\omega}{2\sin\omega T}\Big[\cos\omega T(x_b^2 + x_a^2) - 2x_b x_a + \frac{2x_b}{m\omega}\int_{t_a}^{t_b} f(t)\sin\omega(t - t_a)\mathrm{d}t$$

$$+\frac{2x_a}{m\omega}\int_{t_a}^{t_b} f(t)\sin\omega(t_b-t)\mathrm{d}t$$

$$-\frac{2}{m^2\omega^2}\int_{t_a}^{t_b}\int_{t_a}^{t} f(t)f(s)\sin\omega(t_b-t)\sin\omega(s-t_a)\mathrm{d}s\mathrm{d}t\Big]$$

(9.3.17)

最后，讨论粒子在势场中的运动。假定我们讨论的情况很接近于经典近似，即从 L 算出的作用量 S 远大于 $\hbar$。在这种情况下，只有和经典路径 $\bar{x}$ 很接近的路径即 y 很小时才有贡献。将势场 $V(x)$ 按 $\bar{x}$ 展开，得

$$V(x)=V(\bar{x}+y)$$
$$=V(\bar{x})+yV'(\bar{x})+\frac{y^2}{2}V''(\bar{x})+\frac{y^3}{3!}V'''(\bar{x})+\cdots$$

(9.3.18)

因为 y 很小，略去 y^3 项。另外，由于 $\bar{x}$ 是使 S 极小的路径，将 $L=T-V(x)$ 代入 S 的表达式，并作积分后，有

$$S=S_{cl}+O(y^2) \qquad (9.3.19)$$

因此，按高斯积分的计算，公式(9.3.9)式仍然成立。所不同的只在于算 S_{cl} 应包含 $V(\bar{x})$ 即沿经典路径的势场的贡献。当然，如果不是经典近似，只要势场 V 是 x 的二次函数，或者势场只是 x 的慢变函数，以致使得 V 对 x 的三级以上微商的项可以略去，上述结果仍然成立。这其实就是量子力学中的 WKB 近似。

§9.4 路径积分和薛定谔方程

在这一节中，我们将用路径积分的方法导出薛定谔方程。这样做的目的一是证实路径积分和波动力学等价，它们都是量子力学中的等效的表述形式；二是解微分方程总比算路径积分方便而且更被一般人熟悉，并且量子力学中的许多问题都已通过求解薛定谔方程解决了；三是提供一种将路径积分变为微分方程的技巧和

方法。虽则这个方法在这一节中只是通过一些特例给出，但它具有普遍性，可以推广到一般情况。

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial K}{\partial t_2}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 K}{\partial x_2^2} \tag{9.4.5}$$

将(9.4.2)式两端同时对 t_2 求微商，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t_2}=\int \mathrm{i}\hbar\frac{\partial K}{\partial t_2}\psi(x_1,t_1)\mathrm{d}x_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\int\frac{\partial^2 K}{\partial x_2^2}\psi(x_1,t_1)\mathrm{d}x_1 \tag{9.4.6}$$

由于微商是对 x_2 进行，积分对 x_1 进行，而 x_1,x_2 是独立变量，所以(9.4.6)式中的积分和微商的次序可以互换，从而得到

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t_2}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\int K(2,1)\psi(x_1,t_1)\mathrm{d}x_1=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} \tag{9.4.7}$$

略去脚标“2”，(9.4.7)式正是自由粒子的薛定谔方程。

对于有势场存在的一般情况，也可以求出相应的薛定谔方程。选择时刻 t_2 为 $t_2=t_1+\varepsilon$，即 t_1 和 t_2 之差足够小，按(9.2.7)式，费曼振幅 $K(2,1)$ 正比于 $e^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S[2,1]}\propto \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varepsilon L}$，(9.4.2)近似地可表示成

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}\exp\left[\varepsilon\frac{\mathrm{i}}{\hbar}L\left(\frac{x-y}{\varepsilon},\frac{x+y}{2}\right)\right]\psi(y,t)\mathrm{d}y \tag{9.4.8}$$

假定粒子在一维势场 $V(x,t)$ 中运动。拉格朗日密度 L 是

$$L=\frac{m}{2}\dot{x}^2-V(x,t) \tag{9.4.9}$$

将(9.4.9)式代入(9.4.8)式，得

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}\left\{\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{2\varepsilon}\right]\right\}\times\left\{\exp\left[-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\varepsilon V\left(\frac{x+y}{2},t\right)\right]\right\}\psi(y,t)\mathrm{d}y \tag{9.4.10}$$

上式的第一个指数因子中含 $\frac{(x-y)^2}{\varepsilon}$。显然，如果 y 与 x 显著不

同，$(x-y)^2$ 很大，指数 $\exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{2\varepsilon}\right]$将随 y 激烈振荡，而(9.4.8)式中的其他因子是 y 的慢变函数，因此对 y 的积分贡献很小，因为大部分贡献都互相抵消了。故而只有那些很接近于 x 的 y，$\exp\left[\frac{i}{\hbar}\frac{m(x-y)^2}{2\varepsilon}\right]$振荡很慢，才给出重要贡献。令 $y=x+\eta$，η 为小量(9.4.10)式变为

$$\psi(x,t+\varepsilon)=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}e^{im\eta^2/2\hbar\varepsilon}\cdot e^{-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V[(x+y)/2,t]}\psi(x+\eta,t)d\eta \tag{9.4.11}$$

第一个相因子当 η 变化 $\sqrt{\varepsilon\hbar/m}$ 时，约变化 1 个弧度。因此积分的最主要贡献来自这一区域。现在将(9.4.11)式按 ε 展开，由于 $\eta\propto\sqrt{\varepsilon}$，将 η 保留至 η^2 数量级，得

$$\begin{aligned}\psi(x,t)+\varepsilon\frac{\partial\psi}{\partial t}=&\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{A}e^{im\eta^2/2\hbar\varepsilon}\left[1-\frac{i\varepsilon}{\hbar}V(x,t)\right]\\&\times\left[\psi(x,t)+\eta\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{1}{2}\eta^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right]d\eta\end{aligned} \tag{9.4.12}$$

在上式中，我们将 $\varepsilon V\left[\frac{x+\eta}{2},t\right]$改写为 $\varepsilon V(x,t)$，因为误差只是 ε 的高级项。另外，如果在(9.4.12)式的右端只保留领头项，将得到波函数 $\psi(x,t)$ 乘以积分

$$\frac{1}{A}\int_{-\infty}^{\infty}e^{im\eta^2/2\hbar\varepsilon}d\eta=\frac{1}{A}\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{1/2} \tag{9.4.13}$$

因此，准确到 ε 的零级近似，由(9.4.12、13)得

$$A=\left(\frac{2\pi i\hbar\varepsilon}{m}\right)^{1/2} \tag{9.4.14}$$

这正是(9.2.6)式。将(9.4.14)代入(9.4.12)式，完成对 η 的积分，并注意

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} e^{im\eta^2/2\hbar\varepsilon} \eta d\eta = 0 \tag{9.4.15}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{A} e^{im\eta^2/2\hbar\varepsilon} \eta^2 d\eta = \frac{i\hbar\varepsilon}{m} \tag{9.4.16}$$

得

$$\psi + \varepsilon \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi - \frac{i\varepsilon}{\hbar} V\psi - \frac{\hbar\varepsilon}{2im} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \tag{9.4.17}$$

从而最后得出

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x,t)\psi \tag{9.4.18}$$

这正是一维薛定谔方程。如果引入算符 $\hat{H}$，令

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \tag{9.4.19}$$

称为哈密顿算符，则(9.4.18)式是

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \tag{9.4.20}$$

应该指出，路径积分中算符的引入并非必要。因为费曼振幅 $K(b,a)$ 中的所有量都是经典量，包括 L 中的 $\dot{x}$ 都是普通的经典的速度而非速度算符。在路径积分中 $\hbar$ 是作为 $K(b,a)$ 位相因子的一部分进入理论框架的。除 $\hbar$ 外，其他所有量都是经典量，不是算符。

路径积分中的上述结果易于推广到三维情况。在三维情况下，路径将由三个函数 $x(t),y(t),z(t)$ 给出。自由粒子的作用量是

$$S = \frac{m}{2}\int_{t_a}^{t_b} [\dot{x}(t)^2 + \dot{y}(t)^2 + \dot{z}(t)^2] dt \tag{9.4.21}$$

从时刻 t_a，点 (x_a, y_a, z_a) 到时刻 t_b，点 (x_b, y_b, z_b) 的费曼振幅是

$$K(x_b, y_b, z_b, t_b; x_a, y_a, z_a, t_a) =$$

$$\int_a^b \left\{\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int_{t_a}^{t_b}\frac{m}{2}(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)\mathrm{d}t\right]\right\}\mathscr{D}x(t)\mathscr{D}y(t)\mathscr{D}z(t)$$

$$\tag{9.4.22}$$

(9.4.22) 式可用 §9.2 的方法算出，但这时的归一因子是 A^{-3N}，同 理，也可以利用路径积分方法给出三维情况有外场存在时的薛定谔方程。

另一种推广是存在两体相互作用的情况。设第一个粒子质量为 m，坐标为 x，第二个粒子质量为 M，坐标为 X，两粒子之间的相互作用势是 $V(x,X)$。作用量是

$$S[x(t),X(t)]=\int_{t_a}^{t_b}\left[\frac{m}{2}\dot{x}^2+\frac{M}{2}X^2-V(x,X)\right]\mathrm{d}t \tag{9.4.23}$$

费曼振幅是

$$K(x_b,X_b,t_b;x_a,X_a,t_a)=\int_a^b\int_a^b\left(\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S[x(t),X(t)]\right\}\right)\mathscr{D}x(t)\mathscr{D}X(t) \tag{9.4.24}$$

问题 1 给出三维情况下与(9.4.24)式相应的公式。

特别对于作用量可分成两部分的可分离体系，在三维情况下，若

$$S[\boldsymbol{x},\boldsymbol{X}]=S_x[\boldsymbol{x}]+S_X[\boldsymbol{X}] \tag{9.4.25}$$

其中 S_x 只包含路径 $x(t)$，S_X 只涉及路径 $X(t)$。对于这种两个粒子是独立的，相互作用可以略去的情况，显然有

$$\begin{aligned}&K(\boldsymbol{x}_b,\boldsymbol{X}_b,t_b;\boldsymbol{x}_a,\boldsymbol{X}_a,t_a)\\&=\int_a^b\int_a^b\left(\exp\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(S_x(\boldsymbol{x})+S_X(\boldsymbol{X}))\right)\mathscr{D}^3\boldsymbol{x}(t)\mathscr{D}^3\boldsymbol{X}(t)\\&=\int_a^b\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_x(\boldsymbol{x})\right\}\mathscr{D}^3\boldsymbol{x}(t)\int_a^b\exp\left\{\frac{i}{\hbar}S_X(\boldsymbol{X})\right\}\mathscr{D}^3\boldsymbol{X}(t)\\&=K_x(\boldsymbol{x}_b,t_b;\boldsymbol{x}_a,t_a)K_X(\boldsymbol{X}_b,t_b;\boldsymbol{X}_a,t_a)\end{aligned} \tag{9.4.26}$$

式中K_x,K_X分别是只有坐标为x或X时的费曼振幅。(9.4.26)式表示,对于两个独立的无相互作用的体系,总的费曼振幅是两个独立体系费曼振幅的乘积。但波函数却并不总是这样。的确,由(9.4.2)和(9.4.26)式,有

$$\begin{aligned}\psi(x,X,t) &= \iint K(x,X,t;x',X',t')\psi(x',X',t')\mathrm{d}x'\mathrm{d}X' \\ &= \iint K(x,t;x',t')K(X,t;X',t')\psi(x',X',t')\mathrm{d}x'\mathrm{d}X'\end{aligned} \tag{9.4.27}$$

由(9.4.27)式可见,只当在某一时刻t',$\psi(x',X',t')$可以表述为两个独立因子$\phi(x)g(X)$的乘积时,(9.4.27)式右端的积分才能分解为两个独立的积分的乘积。路径积分所给出的波函数的表示式(9.4.27)式,由于是个关于ψ的积分方程,只在给定初始条件后才能求解。路径积分只保证在初始时刻,波函数是两个独立的波函数的乘积时,则在以后任何时刻,它仍然可以表述为两个独立的波函数的乘积。

最后讨论费曼振幅所满足的微分方程。对于自由粒子,费曼振幅$K(2,1)$所满足的方程(9.4.5)式与薛定谔方程形式相同。在有势场存在时,用类似于自由粒子的讨论可以证明,$K(2,1)$满足的方程也与薛定谔方程一致,即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t_2}K(2,1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2}K(2,1) + V(2)K(2,1) \quad (t_2 > t_1) \tag{9.4.28}$$

或者写成

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial K(2,1)}{\partial t_2} = H_2 K(2,1) \quad (t_2 > t_1) \tag{9.4.29}$$

式中$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(2)$,是对于点“2”的哈密顿算符。(9.4.28、29)式只适用于$t_2 > t_1$的情况,因为用路径积分定义的

$K(2,1)$，暗含着 t_2 是 t_1 以后的时刻，即 $t_2 > t_1$ 的假定。通常，可取

$$K(2,1) = 0 \quad \text{当}\ t_2 < t_1 \tag{9.4.30}$$

于是(9.4.28)式对 $t_2 < t_1$ 时仍然成立。但 $t_2 = t_1$ 时不成立，因为 $K(2,1)$ 在 $t_2 = t_1$ 处不连续。

§9.5 路径积分的正则形式

在经典力学中，除了可用拉格朗日形式来建立分析力学的基本方程外，也可以用哈密顿正则形式来建立运动方程。同样，在量子力学的路径积分形式中，也可以用哈密顿正则形式来建立整个理论框架。而且在某些情况下，正则形式比拉格朗日形式更优越。

在经典力学中，

$$L = L(\dot{x}, x, t) \tag{9.5.1}$$

$$p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_j} \tag{9.5.2}$$

哈密顿量是

$$H = \sum_j p_j \dot{x}_j - L \tag{9.5.3}$$

经典力学中的作用量是

$$S = \int_{t_a}^{t_b} L \mathrm{d}t = \int_{t_a}^{t_b} \left\{ \sum_j p_j \dot{x}_j - H \right\} \mathrm{d}t \tag{9.5.4}$$

运动方程可由 S 的极值条件给出

$$\delta S = \sum_j \int_{t_a}^{t_b} \left\{ \left(\frac{\mathrm{d}x_j}{\mathrm{d}t} - \frac{\partial H}{\partial p_j} \right) \delta p_j - \left(\frac{\partial H}{\partial x_j} + \frac{\mathrm{d}p_j}{\mathrm{d}t} \right) \delta x_j \right\} = 0 \tag{9.5.5}$$

于是得出

$$S = \int_{t'}^{t''} \left[P \cdot \dot{x} - \frac{P^2}{2m} - V(x) \right] \mathrm{d}t \qquad (9.5.12)$$

令 $t'' - t' = N\varepsilon$,即将积分区间分成 N 等分,可将(9.5.12)式写成

$$S = \sum_i \left\{ P_i(x_i - x_{i-1}) - \frac{1}{2m} P_i^2 (t_i - t_{i-1}) - \int_{t_{i-1}}^{t_i} V \mathrm{d}t \right\} \qquad (9.5.13)$$

引入

$$y_i = P_i - \frac{m}{\Delta t_i} \Delta x_i, \qquad (9.5.14)$$

$$\Delta x_i = x_i - x_{i-1}, \quad \Delta t_i = t_i - t_{i-1} = \varepsilon \qquad (9.5.15)$$

(9.5.13)式可写成

$$S = \sum_i \left[-\frac{\Delta t_i}{2m} y_i^2 + \frac{m}{2} \frac{(\Delta x_i)^2}{\Delta t_i} - \int_{t_{i-1}}^{t_i} V \mathrm{d}t \right] \qquad (9.5.16)$$

直接作积分计算可得

$$\int \exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \int (P\dot{x} - H) \mathrm{d}t \right\} \frac{\mathrm{d}P_1 \cdots \mathrm{d}P_N}{(2\pi\hbar)^N}$$

$$= \int \exp \left\{ \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \left[\sum_i \frac{(-\Delta t_i)}{2m} y_i^2 + \frac{m}{2} \frac{(\Delta x_i)^2}{\Delta t_i} - \int_{t_{i-1}}^{t_i} V \mathrm{d}t \right] \right\} \frac{\mathrm{d}y_1 \cdots \mathrm{d}y_N}{(2\pi\hbar)^N}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \prod_{i=1}^{N} \left(\frac{-\mathrm{i}m 2\pi\hbar}{\Delta t_i} \right)^{1/2} \exp \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{m}{2} \frac{(\Delta x_i)^2}{\Delta t_i} - \int_{t_{i-1}}^{t_i} V \mathrm{d}t \right] \right\}$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi \mathrm{i} \hbar \varepsilon} \right)^{N/2} \exp \frac{\mathrm{i}}{\hbar} \left\{ \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{m}{2} \frac{(\Delta x_i)^2}{\Delta t_i} - \int_{t_{i-1}}^{t_i} V \mathrm{d}t \right] \right\} \qquad (9.5.17)$$

由(9.5.9)和(9.5.17)式得

$$K = \left(\frac{m}{2\pi \mathrm{i} \hbar \varepsilon} \right)^{N/2} \int \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{m}{2} \frac{(x_i - x_{i-1})^2}{t_i - t_{i-1}} - \int_{t_{i-1}}^{t_i} V \mathrm{d}t \right] \right\} \mathrm{d}x_1 \cdots \mathrm{d}x_{N-1}$$

$$= \int \exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\int (T - V)\mathrm{d}t\right\}\mathscr{D}x(t) = \int \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S}\mathscr{D}x(t) \quad (9.5.18)$$

这正是拉格朗日形式的路径积分中的(9.2.7)式。从而证明了这两种形式确实等价。

利用路径积分的正则形式，可以更容易地导出薛定谔方程。取 $n = 3$，即三维中的单粒子情况。并选 $t'' - t' = \Delta t = \varepsilon$，且 x'' 和 x' 是相邻很近的两点，以便将积分方程改成微分方程；费曼振幅是

$$K(\boldsymbol{x}'', \boldsymbol{x}', \Delta t) = \int \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}}{(2\pi\hbar)^3}\exp\left\{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left[\boldsymbol{P}\cdot\Delta\boldsymbol{x} - \frac{P^2\Delta t}{2m} - \overline{V}\Delta t\right]\right\} \quad (9.5.19)$$

式中 $\overline{V}$ 表示在 Δt 时间间隔中位能的平均值。由于 Δt 是小量，将(9.5.19)式中含 Δt 的指数因子展开后，准确到一级得

$$\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\left(-\frac{P^2}{2m}\Delta t - \overline{V}\Delta t\right)\right] = 1 - \frac{\mathrm{i}}{\hbar}\Delta t\left(\frac{P^2}{2m} + \overline{V}\right) \quad (9.5.20)$$

将(9.5.20)式代入(9.5.19)式，得

$$K(\boldsymbol{x}'', \boldsymbol{x}', \Delta t) = \delta(\boldsymbol{x}'' - \boldsymbol{x}') - \frac{\mathrm{i}\Delta t}{\hbar}\left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + \overline{V}\right)\delta(\boldsymbol{x}'' - \boldsymbol{x}') \quad (9.5.21)$$

由(9.5.21)和(9.5.8)式给出

$$\begin{aligned}\psi(\boldsymbol{x}'', t'') &= \int K(\boldsymbol{x}'', \boldsymbol{x}', \Delta t)\psi(\boldsymbol{x}', t')\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \\ &= \psi(\boldsymbol{x}'', t') - \frac{\mathrm{i}\Delta t}{\hbar}\left[-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi(\boldsymbol{x}'', t') + \overline{V}(\boldsymbol{x}'')\psi(\boldsymbol{x}'', t')\right]\end{aligned} \quad (9.5.22)$$

即

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\psi(\boldsymbol{x}'', t'') - \psi(\boldsymbol{x}'', t')}{\Delta t} = \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + \overline{V}\right)\psi(\boldsymbol{x}'', t') \quad (9.5.23)$$

令 $\Delta t \to 0$,(9.5.23) 式化为

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V\right)\psi \tag{9.5.24}$$

这正是薛定谔方程。

本章小结

1. 和波动力学,矩阵力学一样,路径积分也是量子力学的另一种等价的表述形式。路径积分的出发点是:在量子力学中,体系从某一个确定的初态出发,可以通过一切可能的路径到达终态,每条路径贡献的几率振幅与 $\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S[x(t)]}$ 成正比,S 是相应于路径 $x(t)$ 的作用量。
2. 路径积分中

$$\psi(x_b,t_b) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x_b,t_b;x_a,t_a)\psi(x_a,t_a)\mathrm{d}x_a$$

$$K(b,a) = \int_a^b \mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S[b,a]}\mathscr{D}x(t)$$

$$S[b,a] = \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x},x,t)\mathrm{d}t$$

3. 对于高斯积分

$$K(b,a) = F(t_a,t_b)\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}}{\hbar}S_{cl}[b,a]}$$

$F(t_a,t_b)$ 是归一常数,$S_{cl}[b,a]$ 是从态 a 到态 b 的经典作用量。
4. 利用路径积分可以导出薛定谔方程及其他熟知的结果。
5. 路径积分既可以采用拉格朗日形式,也可以采用正则形式。

习　　题

9.1. 一个带电为 e,质量为 m 的粒子,在恒定的沿 z 方向的外磁场 B 中,拉格朗日密度是

$$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{eB}{2c}(x\dot{y} - y\dot{x})$$

求费曼振幅 $K(b,a)$。

9.2. 若谐振子在 $t=0$ 时的波函数为 $\psi(x,0)=\exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}(x-a)^2\right]$，利用路径积分的方法证明：

$$\psi(x,T)=\exp\left\{-\frac{\mathrm{i}\omega T}{2}-\frac{m\omega}{2\hbar}\left[x^2-2ax\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega T}+\frac{1}{2}a^2(1+\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\omega T})\right]\right\}$$

并求几率分布 $|\psi|^2$。

9.3. 一粒子在恒定外场 f 中的拉格朗日密度是

$$L=\frac{m}{2}\dot{x}^2+fx$$

求费曼振幅。

9.4. 用路径积分方法导出三维有外场存在时的薛定谔方程。

9.5. 一个带电粒子在磁场中运动的拉格朗日密度是

$$L=\frac{m}{2}\dot{\boldsymbol{r}}^2+\frac{e}{c}\dot{\boldsymbol{r}}\cdot\boldsymbol{A}-e\varphi$$

其中 $\dot{\boldsymbol{r}}$ 是速度矢量，e 是电荷，$\boldsymbol{A}$ 和 φ 是矢势和标势，用路径积分证明相应的薛定谔方程是

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\nabla-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)\psi+e\varphi\psi。$$

9.6. 求相应于引力场 $V(x)=mgx$ 的费曼振幅。

* 第十章　相对论量子力学

在前面几章中，我们已经系统地讨论了非相对论量子力学：给出和比较了波动力学、矩阵力学和路径积分三种不同的量子力学形式，研究了定态和非定态的各种严格的和近似的求解方法，探讨了单粒子和多粒子体系各种量子力学问题。但是，讨论的对象仅局限在非相对论领域，薛定谔方程只适用于低能情况。对于高速运动的高能粒子，必须考虑狭义相对论、洛伦兹不变性。洛伦兹变换是对于时间和空间的线性变换，但薛定谔方程对时间的微商是一阶的，对空间的微商是二阶的，因而薛定谔方程必然不是洛伦兹不变的。在洛伦兹变换下，薛定谔方程不能保持原来的形式。薛定谔方程不能用于高速运动的体系。

另外，在薛定谔方程中，自旋是作为一个外加的自由度放入理论框架的。薛定谔方程不能说明粒子为什么存在自旋。只能对如果粒子存在自旋，薛定谔方程应该如何推广，比方说，写成泡利方程等等作些讨论。它不能给出自旋和轨道的耦合。在相对论量子力学中我们将证明，粒子的自旋会自动地包含在方程之内。自旋和轨道耦合，自旋和自旋的耦合都可以自动地包含在方程之中。

在高能物理学中，微观粒子可以产生和湮灭。一般说来，粒子数不守恒。但我们在第二章中就曾证明，薛定谔方程自身暗含了几率流或者说粒子流守恒定律。从这个意义上说，也有必要推广薛定谔方程。

本章将先讨论自旋为$\hbar$的整数倍的玻色子满足的方程——克莱因(Klein)-高登(Gordon)方程，指出它的成功和不足。再讨论自旋为$\hbar/2$的费米子满足的方程——狄拉克方程，证实自旋自由度确实内含在狄拉克方程中。最后我们将讨论狄拉克方程的一些应用，包括口袋模型，克莱因佯谬，标量禁闭势，手征不变性等。

§10.1　克莱因-高登方程

对于高速运动的粒子，必须考虑相对论效应，要求方程具有洛伦兹变换下的不变性。也就是说，当我们将时空坐标系(x,y,z,t)变换到另一时空坐标系(x',y',z',t')时，保持等式

$$x^2+y^2+z^2-c^2t^2=x'^2+y'^2+z'^2+c^2t'^2 \tag{10.1.1}$$

成立，方程在不同坐标系中具有相同的形式，式中c是光速。(10.1.1)式是关于时间坐标和空间坐标的二次齐次方程。时空是平权的。但薛定谔方程由能量公式

$$E=\frac{p^2}{2m}+V \tag{10.1.2}$$

作算符替代

$$E\to \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t},\quad p\to -\mathrm{i}\hbar\,\nabla \tag{10.1.3}$$

而来，它对时间的微商是一次的，对空间的微商是二次的，时空并不平权。因此，薛定谔方程不具有洛伦兹协变性。但从这里可以看出，关键在于(10.1.2)式，这个能量表示式本来就是非相对论的。它对能量是一次式，而对动量是二次式。要使方程具有洛伦兹不变性，必须改用相对论的能量动量关系式。

相对论的能量动量关系式是

$$E=\sqrt{c^2p^2+m^2c^4} \tag{10.1.4}$$

式中m是粒子的静止质量*。将(10.1.4)式两边平方

$$E^2=c^2p^2+m^2c^4 \tag{10.1.4}$$

并将(10.1.4)式两端的E和p都用算符关系(10.1.3)式代替，得

* 在本章中，m都代表静止质量。

$$\left(\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\right) - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0 \tag{10.1.5}$$

(10.1.5) 式将为克莱因 - 高登方程。

(10.1.5) 式的解显然是平面波:

$$\psi \propto \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}-\omega t)} \tag{10.1.6}$$

直接将(10.1.6) 式代入(10.1.5) 式后即可证明 ω 和 k 满足

$$\hbar^2\omega^2 = c^2\hbar^2k^2 + m^2c^4 \tag{10.1.7}$$

这其实正是(10.1.4) 式，但这里的问题是(10.1.7) 式开方后可取正、负号，即

$$E = \hbar\omega = \pm\sqrt{c^2\hbar^2k^2 + m^2c^4} \tag{10.1.8}$$

于是出现了"负能量"的问题。在相对论力学中，负能量的出现几乎是不可避免的。在经典力学中，由于粒子的初始能量为正，运动过程又必须保持能量守恒，因此以后任何时刻，能量也必然为正，不会引起麻烦。在量子力学中，负能量问题必须另外考虑。因为若有负能级存在，而且按(10.1.8) 式，k 越大，E 负得越大。粒子从负的数值小的较高能级向负的数值大的较低能级跃迁，将不断放出能量。于是体系将不会出现稳定态。这个结果当然是不合理的。

除了负能量困难外，克莱因 - 高登方程还存在"负几率"困难。以 ψ^* 乘(10.1.5) 式，ψ 乘(10.1.5) 式的共轭复式，然后两式相减，得

$$(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) = -\frac{1}{c^2}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) \tag{10.1.9}$$

定义几率流密度 j 和几率密度 ρ 为

$$j = -\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \tag{10.1.10}$$

$$\rho = \frac{\mathrm{i}\hbar}{2mc^2}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right) \tag{10.1.11}$$

(10.1.9) 式变成

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{j} = 0 \tag{10.1.12}$$

(10.1.12) 是几率流守恒定律。上面的推导说明克莱因 - 高登方程也满足几率流连续性方程。

但是，当我们将 ρ 解释为几率密度时，却不可避免地会出现负几率困难。因为(10.1.11) 式定义的几率密度并不一定是正定的。它可以取负值。原因在于，在 $t=0$ 时，由于克莱因 - 高登方程是二阶微分方程，在求解时，它的初始条件包括 $\psi|_{t=0}$ 和 $\left.\frac{\partial \psi}{\partial t}\right|_{t=0}$。而 $\psi|_{t=0}$ 和 $\left.\frac{\partial \psi}{\partial t}\right|_{t=0}$ 又是任意给定的，所以原则上总可以令 $\rho(\boldsymbol{x},t)$ 在某些空间区域为正，在另一些空间区域为负，或者根本全是负值。但几率密度不可能取负值，因此将 ρ 解释为几率密度存在困难。为了解释负几率困难，需要把克莱因 - 高登方程解释为场方程，将 $e\boldsymbol{j}$ 和 $e\rho$ 解释为电流密度和电荷密度。因为电荷密度 $e\rho$ 是可正可负的。

现在来证明，在非相对论极限下，克莱因 - 高登方程可以过渡到薛定谔方程，因而，它确实是薛定谔方程的相对论推广。当粒子运动的速度 $v \ll c$ 时，(10.1.8) 式简化为

$$\begin{aligned} E &= \pm \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} = mc^2\left(1 + \frac{c^2p^2}{m^2c^4}\right)^{1/2} \\ &\approx mc^2 + \frac{p^2}{2m} \end{aligned} \tag{10.1.13}$$

令

$$\psi(\boldsymbol{x},t) = \psi'(\boldsymbol{x},t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar} \tag{10.1.14}$$

以便在方程(10.1.5) 式中消去静质量部分，直接微商后得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi'}{\partial t} + mc^2\psi'\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar} \tag{10.1.15}$$

$$-\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \left[-\hbar^2\frac{\partial^2\psi'}{\partial t^2} + 2mc^2\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi'}{\partial t} + m^2c^4\psi'\right]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar}$$

$$\approx \left(2mc^2 \mathrm{i}\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} + m^2c^4\psi' \right) \mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar} \tag{10.1.16}$$

$$(-\hbar^2c^2\nabla^2 + m^2c^4)\psi = [-\hbar^2c^2\nabla^2\psi' + m^2c^4\psi']\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar} \tag{10.1.17}$$

将(10.1.16)及(10.1.17)两式代入(10.1.5)式,得出

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi'}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi' \tag{10.1.18}$$

这正是薛定谔方程。同时,这时的 ρ 近似为

$$\begin{aligned}\rho &= \frac{i\hbar}{2mc^2}\left[\psi'^*\left(\frac{\partial \psi'}{\partial t} - \frac{\mathrm{i}mc^2}{\hbar}\psi'\right) - \psi'^*\left(\frac{\partial \psi'}{\partial t} + \frac{\mathrm{i}mc^2}{\hbar}\psi'\right)\right] \\ &\approx \psi'^*\psi' = \psi^*\psi \end{aligned} \tag{10.1.19}$$

也正是薛定谔方程所定义的几率密度。

最后讨论有电磁场的情况。设粒子的电荷为 e,电磁场的矢势和标势分别为 $\boldsymbol{A}$ 和 φ,将

$$\boldsymbol{p} \to \boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}, \quad \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} \to \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi \tag{10.1.20}$$

克莱因-高登方程变为

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)^2\psi = \left[c^2\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + m^2c^4\right]\psi \tag{10.1.21}$$

(10.1.21)式是有电磁场存在时的克莱因-高登方程。在非相对论极限下,将(10.1.14)式代入(10.1.21)式,利用公式

$$\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\psi = \left[mc^2\psi' + \left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\psi'\right]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar} \tag{10.1.22}$$

$$\begin{aligned}\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)^2\psi = \Big[&m^2c^4\psi' + 2mc^2\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\psi' \\ &+ \left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)^2\psi'\Big]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar}\end{aligned}$$

$$\approx \left[m^2c^4\psi' + 2mc^2\left(\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi\right)\psi'\right]\mathrm{e}^{-\mathrm{i}mc^2t/\hbar}$$

得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial \psi'}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m}\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2 + e\varphi\right]\psi' \qquad (10.1.23)$$

这正是带电为 e 的粒子在电磁场中运动时的薛定谔方程。应该特别强调指出：无论是(10.1.21) 和(10.1.23) 式，都不含泡利自旋矩阵，因而它不能描写自旋为 1/2 的粒子的运动。克莱因－高登方程只适用于自旋为整数或零的玻色子。

克莱因－高登方程可以写成四维协变形式。引入

$$\begin{cases} x_\mu = (\boldsymbol{x}, \mathrm{i}ct) \\ A_\mu = (\boldsymbol{A}, \mathrm{i}\varphi) \\ p_\mu = (\boldsymbol{p}, \mathrm{i}E/c) \\ j_\mu = (\boldsymbol{j}, \mathrm{i}c\rho) \end{cases} \qquad (10.1.24)$$

(10.1.5) 式可写成

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_\mu^2} - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0 \qquad (10.1.25)$$

在近代文献及量子场论书籍中，常引入记号

$$\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial x_\mu} \qquad (10.1.26)$$

(10.1.25) 式可改成

$$\partial_\mu^2\psi - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0 \qquad (10.1.27)$$

(10.1.12) 及(10.1.21) 式可写成

$$\partial_\mu j_\mu = 0 \qquad (10.1.28)$$

$$\left(\partial_\mu - \frac{\mathrm{i}e}{\hbar c}A_\mu\right)^2\psi - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi = 0 \qquad (10.1.29)$$

或者，选用$\hbar=c=1$的单位，将(10.1.27)和(10.1.29)式写成更常见的形式

$$(\partial_\mu^2-m^2)\psi=0 \tag{10.1.30}$$

$$[(\partial_\mu-\mathrm{i}eA_\mu)^2-m^2]\psi=0 \tag{10.1.31}$$

§10.2 狄拉克方程

为了克服克莱因-高登方程的负几率困难，狄拉克提出了另一个具有相对论不变性的波动方程式。

先分析一下克莱因-高登方程出现负几率困难的原因。由于克莱因-高登方程是对时间的二级微分方程，初始条件必须同时由$\psi|_{t=0}$及$\frac{\partial\psi}{\partial t}|_{t=0}$决定。而几率流守恒定律或者说连续性方程是$\rho$对时间的一级微分方程，为使它和克莱因-高登方程一致，ρ必然依赖于时间的一级微商。而$\frac{\partial\psi}{\partial t}|_{t=0}$又是任意的，于是就不可避免出现负几率困难。要解决这个问题，必须把方程中对时间的微商从二阶改为一阶。但是，另一方面，由于方程必须具有洛伦兹不变性，时、空必须平权。因此，方程对空间的微商也只能是一阶的。按照这种思路，狄拉克认为，相对论波动方程仍然应当具有

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi \tag{10.2.1}$$

的形式。但算符H只含对空间坐标的一级微商项和常数项。换句话说，从相对论的质能关系

$$E=\sqrt{c^2p^2+m^2c^4} \tag{10.2.2}$$

出发，但在把相应的量改成算符时，(10.2.2)式的右端虽然是非线性的，但我们形式上仍然把它写成$c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta mc^2$，式中$\boldsymbol{\alpha}$，$\beta$均与坐标、动量无关，于是有

$$H = c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + \beta mc^2 = -\mathrm{i}\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + \beta mc^2 \quad (10.2.3)$$

代入(10.2.1)式后，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi = [-\mathrm{i}\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + \beta mc^2]\psi \quad (10.2.4)$$

这里，$\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 是两个算符，它们不可能是常数，否则(10.2.4)式不可能满足洛伦兹不变性。$\boldsymbol{\alpha}$ 和 β 既然是算符，总可以用矩阵来表示。$\boldsymbol{\alpha}$，β 既然是矩阵，(10.2.4)式中的 ψ 也不可能是个标量函数，而只能是个列矩阵。即

$$\psi(\boldsymbol{x},t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\boldsymbol{x},t) \\ \psi_2(\boldsymbol{x},t) \\ \vdots \\ \psi_N(\boldsymbol{x},t) \end{pmatrix} \quad (10.2.5)$$

$\psi(\boldsymbol{x},t)$ 称为旋量波函数。

另一方面，为保证几率密度正定，几率密度的形式必然是

$$\rho(\boldsymbol{x},t) = \psi^+\psi = (\psi_1^*,\psi_2^*,\cdots,\psi_N^*)\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^{N}\psi_i^*\psi_i$$

(10.2.6)

当然，$\rho(\boldsymbol{x},t)$ 还必须满足连续性方程，而且本身必须是四维几率流矢量的时间分量。因为 ψ 有 N 个分量，因此 $\boldsymbol{\alpha}$，β 必然是 $N\times N$ 的方矩阵。(10.2.4)式实际上是旋量波函数 $\psi(\boldsymbol{x},t)$ 的分量 $\psi_\sigma(\boldsymbol{x},t)$，$\sigma=1,2,\cdots,N$ 的 N 个耦合的线性微分方程。为以后将狄拉克方程写成更方便的协变形式，引入四维坐标的协变和抗变矢量，令

$$x^\mu \equiv \{x^0,x^1,x^2,x^3\} \equiv \{ct,x,y,z\} \quad (10.2.7)$$

$$x_\mu \equiv \{x_0,x_1,x_2,x_3\} \equiv \{ct,-x,-y,-z\} \quad (10.2.8)$$

相对论的四维不变线元是

$$dS^2 = dx^\mu dx_\mu = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \qquad (10.2.9)$$

$$g_{\mu\nu} = \mathrm{diag}\{1, -1, -1, -1\} = g^{\mu\nu} \qquad (10.2.10)$$

(10.2.4) 式的第 σ 分量的方程式是

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial t} &= -i\hbar c\sum_{\tau=1}^{N}\left(\alpha_1\frac{\partial}{\partial x^1}+\alpha_2\frac{\partial}{\partial x^2}+\alpha_3\frac{\partial}{\partial x^3}\right)_{\sigma\tau}\psi_\tau + mc^2\sum_{\tau=1}^{N}\beta_{\sigma\tau}\psi_\tau \\ &= \sum_{\tau=1}^{N}H_{\sigma\tau}\psi_\tau \quad (\sigma = 1,2,\cdots,N) \end{aligned} \qquad (10.2.11)$$

现在来确定算符 α 和 β。为此，先来看看 α 和 β 必须满足的条件。这些条件有：

(i) 给出正确的质能关系 $E^2 = c^2p^2 + m^2c^4$。

(ii) 算符 H 是厄米算符。

(iii) (10.2.4) 式，或者(10.2.11) 式具有洛伦兹不变性。

为满足条件(i)，旋量波函数 $\psi(x,t)$ 的分量 ψ_σ 必须满足克莱因-高登方程。即

$$-\hbar\frac{\partial \psi_\sigma}{\partial t^2} = (-\hbar^2c^2\nabla^2 + m^2c^4)\psi_\sigma \qquad (10.2.12)$$

因为只有满足(10.2.12) 式，才能给出正确的质能关系。以算符 $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$ 和 $[-i\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla + \beta mc^2]$ 分别作用在(10.2.4) 式的左端和右端，得

$$\begin{aligned} -\hbar^2\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = &-\hbar^2c^2\sum_{i,j=1}^{3}\frac{\alpha_i\alpha_j+\alpha_j\alpha_i}{2}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^i\partial x^j} \\ &+\frac{\hbar mc^3}{i}\sum_{i=1}^{3}(\alpha_i\beta+\beta\alpha_i)\frac{\partial\psi}{\partial x^i}+\beta^2m^2c^4\psi \end{aligned} \qquad (10.2.13)$$

比较(10.2.13) 和(10.2.12) 式可见，要将(10.2.13) 式约化成(10.2.12) 式，必须

$$\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i = 2\delta_{ij} \qquad (10.2.14)$$

$$\alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0 \tag{10.2.15}$$

$$\alpha_i^2 = \beta^2 = 1 \tag{10.2.16}$$

(10.2.15) 式表示，$\alpha_i (i = 1,2,3)$ 和 β 满足反对易关系。

为满足条件(ii)，必须

$$\alpha_i^+ = \alpha_i \tag{10.2.17}$$

$$\beta^+ = \beta \tag{10.2.18}$$

即 $\alpha_i (i = 1,2,3)$ 和 β 都必须是厄米矩阵，这样才能保证 H 厄米。因此矩阵 α_i 和 β 的本征值必然是实数。又因(10.2.16) 式，可见 α_i 和 β 的本征值只能是 ± 1。另外，由(10.2.15) 式，得

$$\alpha_i = -\beta\alpha_i\beta \tag{10.2.19}$$

这暗示着 α_i 和 β 的阵迹必然为零，因为

$$\mathrm{tr}\alpha_i = \mathrm{tr}\beta^2\alpha_i = \mathrm{tr}\beta\alpha_i\beta = -\mathrm{tr}\alpha_i \tag{10.2.20}$$

因此 $\mathrm{tr}\alpha_i = 0$，同样也可以证明 $\mathrm{tr}\beta = 0$。由于矩阵的迹等于对角线上元素的和，因而矩阵 α_i 和 β 对角线上的元素中$(+1)$ 的个数必然等于(-1) 的个数。这表明 α_i 和 β 的矩阵必然是偶数行和偶数列的。N 必须是偶数。但 $N \neq 2$，这是因为如果 $N = 2$，相互反对易的矩阵最多只能有三个，即三个泡利矩阵。但现在有四个相互反对易的矩阵 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 和 β。因此最低限度必须选 $N = 4$。在 β 为对角的表象中，容易证明，满足(10.2.14、15) 和(10.2.16) 式的矩阵是

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad 即 \quad \alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (i = 1,2,3) \tag{10.2.21}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \tag{10.2.22}$$

式中 σ 是泡利矩阵，I 是单位矩阵，满足

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -\mathrm{i} \\ \mathrm{i} & 0 \end{pmatrix},$$
$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (10.2.23)$$

σ_i, σ_j 满足

$$\sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 2\delta_{ij}I \qquad (10.2.24)$$

我们将 $N = 4$ 情况下的方程(10.2.4)式称为狄拉克方程。

现在来求狄拉克方程的几率密度和几率流密度。以 $\psi^+ = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*)$ 乘(10.2.4)式，得

$$\mathrm{i}\hbar\psi^+\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\mathrm{i}\hbar c\sum_{i=1}^{3}\psi^+\alpha_k\frac{\partial}{\partial x^k}\psi + mc^2\psi^+\beta\psi \qquad (10.2.25)$$

(10.2.4)式的共轭复式是

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^+}{\partial t} = \mathrm{i}\hbar c\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial\psi^+}{\partial x^k}\alpha_k^+ + mc^2\psi^+\beta^+ \qquad (10.2.26)$$

以 ψ 右乘(10.2.26)式，注意到 α_k 和 β 是厄米算符，得

$$-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi^+}{\partial t}\psi = \mathrm{i}\hbar c\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial\psi^+}{\partial x^k}\alpha_k\psi + mc^2\psi^+\beta\psi \qquad (10.2.27)$$

将(10.2.25)与(10.2.27)两式相减后得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^+\psi) = -\mathrm{i}\hbar c\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial}{\partial x^k}(\psi^+\alpha_k\psi) \qquad (10.2.28)$$

引入几率密度 ρ 和几率流密度 j^k，令

$$\rho = \psi^+\psi, \quad j^k = c\psi^+\alpha_k\psi \qquad (10.2.29)$$

(10.2.28)式可写成

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathrm{div}\boldsymbol{j} = 0 \qquad (10.2.30)$$

这正是几率流守恒定律。(10.2.29) 式中，$\boldsymbol{j} = \{j^1, j^2, j^3\}$ 是三维矢量。当然，它也可以和几率密度一起，写成四维的形式

$$j^\mu = \{c\rho, \boldsymbol{j}\} \equiv \{c\rho, j^1, j^2, j^3\} \qquad (10.2.31)$$

在第六章中我们曾指出，满足反对易关系的泡利矩阵并不是唯一的。同样，满足(10.2.14—16) 式的矩阵 α_i 和 β 的选择也不是唯一的。(10.2.23) 只是一种可能的选择。事实上，如果我们作一个幺正变换 S，则在新表象中的矩阵 α_i' 和 β' 为

$$\alpha_i' = S\alpha_i S^{-1}, \quad \beta' = S\beta S^{-1} \qquad (10.2.32)$$

由于

$$\begin{aligned}\alpha_i'\alpha_j' + \alpha_j'\alpha_i' &= S\alpha_i S^{-1}S\alpha_j S^{-1} + S\alpha_j S^{-1}S\alpha_i S^{-1} \\ &= S(\alpha_i\alpha_j + \alpha_j\alpha_i)S^{-1} = S \cdot 2\delta_{ij}S^{-1} = 2\delta_{ij} \qquad (10.2.33)\end{aligned}$$

因此它仍然满足(10.2.14) 式。类似地，也可以证明在新表象中也同样满足(10.2.15、16) 式。因而 α_i' 和 β' 也是适当的矩阵表示。通常，用(10.2.21) 和(10.2.22) 式表示的$\boldsymbol{\alpha}$和 β 称为泡利-狄拉克表象。

另外，从(10.2.29) 式中还可证明，若选 $c = 1$，$\boldsymbol{\alpha}$ 的物理意义实际上表示粒子的速度算符。的确，由

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x, H] = \frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[x, c\alpha_x p_x] = c\alpha_x \qquad (10.2.34)$$

即

$$\boldsymbol{v} = c\,\boldsymbol{\alpha} \qquad (10.2.35)$$

当 $c = 1$ 时，$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{\alpha}$ 。

§ 10.3 狄拉克方程的自由粒子解

为了解狄拉克方程的物理性质，在本节中，我们来求自由粒子所满足的狄拉克方程的解。对于自由粒子，哈密顿算符是

$$\hat{H}=c\,\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\boldsymbol{\beta}}mc^2 \tag{10.3.1}$$

按本章的记号，动量算符 $\hat{\boldsymbol{p}}=\{\hat{p}^1,\hat{p}^2,\hat{p}^3\}=-\mathrm{i}\hbar\left\{\frac{\partial}{\partial x^1},\frac{\partial}{\partial x^2},\frac{\partial}{\partial x^3}\right\}$，首先，我们看到，算符 $\boldsymbol{p}$ 和 H 对易

$$[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}]=0 \tag{10.3.2}$$

动量是守恒量。自由狄拉克粒子动量守恒。为求解自由粒子的狄拉克方程(10.2.4)式，令

$$\psi(\boldsymbol{x},t)=\psi(\boldsymbol{x})\exp\left(-\frac{\mathrm{i}}{\hbar}Et\right) \tag{10.3.3}$$

使(10.2.4)式分离变量，得出定态的狄拉克方程是

$$(c\,\hat{\boldsymbol{\alpha}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}+\hat{\boldsymbol{\beta}}mc^2)\psi(\boldsymbol{x})=E\psi(\boldsymbol{x}) \tag{10.3.4}$$

进一步，由于矩阵 α 和 β 可写成以泡利矩阵 $\boldsymbol{\sigma}$ 和单位矩阵为元素的 2×2 矩阵，因此，可以将四分量旋量波函数 ψ 分解为两个双旋量波函数 φ 和 χ，

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_1\\\psi_2\\\psi_3\\\psi_4\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}\varphi\\\chi\end{pmatrix} \tag{10.3.5}$$

并将它代入(10.3.4)式，得

$$E\begin{pmatrix}\varphi\\x\end{pmatrix}=c\begin{pmatrix}0&\boldsymbol{\sigma}\\\boldsymbol{\sigma}&0\end{pmatrix}\hat{\boldsymbol{p}}\begin{pmatrix}\varphi\\\chi\end{pmatrix}+mc^2\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\varphi\\\chi\end{pmatrix} \tag{10.3.6}$$

即

$$\begin{cases}E\varphi=c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\cdot\hat{\boldsymbol{p}}\,\chi+mc^2\varphi\\E\chi=c\hat{\boldsymbol{\sigma}}\,\hat{\boldsymbol{p}}\,\varphi-mc^2\chi\end{cases} \tag{10.3.7}$$

由于自由狄拉克粒子动量守恒，具有确定动量的态是

$$\begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \chi_0 \end{pmatrix} \exp\left(\frac{\mathrm{i}}{\hbar} \boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{x} \right) \tag{10.3.8}$$

将(10.3.8)式代入(10.3.7)式，得

$$\begin{cases} (E - mc^2)\varphi_0 - c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}\chi_0 = 0 \\ - c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}\varphi_0 + (E + mc^2)\chi_0 = 0 \end{cases} \tag{10.3.9}$$

方程(10.3.9)式具有非零解条件是其系数行列式为零

$$\begin{vmatrix} E - mc^2 & - c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} \\ - c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p} & E + mc^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{10.3.10}$$

利用泡利矩阵的公式

$$(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{A})(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A} \cdot \boldsymbol{B} + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma} \cdot (\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}) \tag{10.3.11}$$

可求出(10.3.10)式的解是

$$E = \pm \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} \equiv \lambda \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} \equiv \lambda E_p \tag{10.3.12}$$

(10.3.12)式中 $\lambda = \pm 1$，λ 的正、负号分别对应于狄拉克方程的正能和负能解。将 $E = \lambda E_p$ 代入(10.3.9)式，得

$$\chi_0 = \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}}{E + mc^2},\ \varphi_0 = \frac{c\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{p}}{\lambda \sqrt{c^2p^2 + m^2c^4} + mc^2}\varphi_0 \tag{10.3.13}$$

(10.3.13)式表明，一旦 φ_0 给定，χ_0 就可求出。φ_0 可由归一化条件确定。令 $\varphi_0 = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$，归一化条件是

$$\varphi_0^+\varphi_0 = u_1^* u_1 + u_2^* u_2 = 1 \tag{10.3.14}$$

u_1, u_2 是常数。因此，自由粒子狄拉克方程的解是

$$\psi_{p\lambda}(\boldsymbol{x},t)=N_\lambda\begin{pmatrix}\varphi_0\\ \dfrac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{mc^2+\lambda\sqrt{c^2p^2+m^2c^4}}\varphi_0\end{pmatrix}\frac{\exp\left[\dfrac{\mathrm{i}}{\hbar}(\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{x}-\lambda E_pt)\right]}{(2\pi\hbar)^{3/2}}\tag{10.3.15}$$

(10.3.15)式中，$\lambda=\pm1$表示正负能量，N_λ是归一化常数，它可由

$$\int\psi_{p\lambda}^+(\boldsymbol{x},t)\psi_{p'\lambda'}(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}^3x=\delta_{\lambda\lambda'}\delta(\boldsymbol{p}-\boldsymbol{p}')\tag{10.3.16}$$

确定，结果是

$$N_\lambda=\sqrt{\frac{m_0c^2+\lambda E_p}{2\lambda E_p}}\tag{10.3.17}$$

相应于 $\psi_{p\lambda}(\boldsymbol{x},t)$ 的能谱是 $E=\lambda E_p\equiv E_{p,\lambda}$。总结上述，自由狄拉克粒子的能谱是正的连续谱 $E_{p,1}=+\sqrt{c^2p^2+m^2c^4}$，负的连续谱 $E_{p,-1}=-\sqrt{c^2p^2+m^2c^4}$，在正、负连续谱之间存在一个 $2mc^2$ 的能隙。

现在对波函数 $\psi_{p,\lambda}(\boldsymbol{x},t)$ 再作一些讨论。由于 λ 可取值 ±1，φ_0 中的 u_1,u_2 可以在满足(10.3.14)式条件下取值，因此，(10.3.15)式实际上是四种不同的波函数。在对这些波函数进行分类之前，先注意$[\hat{\boldsymbol{p}},\hat{H}]=0$，$\psi_{p,\lambda}$ 也是动量算符$\hat{\boldsymbol{p}}$ 的本征态

$$\hat{\boldsymbol{p}}\,\psi_{p\lambda}=\boldsymbol{p}\psi_{p\lambda}\tag{10.3.18}$$

对每一个确定的 $\boldsymbol{p}$，有两种态存在，一个对应于正能量，$\lambda=+1$；另一个对应于负能量，$\lambda=-1$。动量是好量子数。

但是，轨道角动量 $\boldsymbol{L}=\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p}$ 并非好量子数。因为$\hat{\boldsymbol{L}}$ 和$\hat{H}$ 不对易。可以证明

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\hat{L}_x}{\mathrm{d}t}&=\frac{1}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{L}_x,\hat{H}]\\&=\frac{c}{\mathrm{i}\hbar}[\hat{L}_x,\hat{\alpha}_x\hat{p}_x+\hat{\alpha}_y\hat{p}_y+\hat{\alpha}_z\hat{p}_z]\end{aligned}$$

$$
= \frac{c}{\mathrm{i}\hbar}\{\hat{\alpha}_x[\hat{L}_x,\hat{p}_x] + \alpha_y[\hat{L}_x,\hat{p}_y] + \alpha_z[\hat{L}_x,\hat{p}_z]\}
$$

$$
= c[\hat{\alpha}_y\hat{p}_z - \hat{\alpha}_z\hat{p}_y] = c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\times\hat{\boldsymbol{p}})_x \neq 0 \qquad (10.3.19)
$$

即

$$
\frac{\mathrm{d}\hat{\boldsymbol{L}}}{\mathrm{d}t} = c(\hat{\boldsymbol{\alpha}}\times\hat{\boldsymbol{p}}) \qquad (10.3.20)
$$

轨道角动量不守恒。这意味着,狄拉克粒子必然存在内禀角动量。它和轨道角动量一起构成的总角动量才是守恒量。为找出这个内禀角动量,定义矩阵

$$
\boldsymbol{\Sigma} \equiv \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix} \quad 或 \quad \Sigma_i = \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}, (i = x, y、z) \qquad (10.3.21)
$$

直接利用泡利算符的对易关系可以证明

$$
[\Sigma,\beta] = 0, \quad [\Sigma_i,\alpha_i] = 0 \qquad (10.3.22)
$$

$$
[\Sigma_x,\alpha_y] = 2i\alpha_z, \quad [\Sigma_y,\alpha_z] = 2\mathrm{i}\alpha_x; \quad [\Sigma_z,d_x] = 2\mathrm{i}\alpha_y \qquad (10.3.23)
$$

算符 $\boldsymbol{\Sigma}$ 和 H 的对易关系是

$$
[\Sigma_x,H] = [\Sigma_x,c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] = c[\Sigma_x,\alpha_y p_y + \alpha_z p_z]
$$

$$
= 2\mathrm{i}c(\alpha_z p_y - \alpha_y p_z) = -2\mathrm{i}c(\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p})_x \qquad (10.3.24)
$$

因此有

$$
\left[\frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma},H\right] = -\mathrm{i}\hbar c(\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p}) \qquad (10.3.25)
$$

利用(10.3.20、25)式,定义总角动量 $\boldsymbol{J}$ 为

$$
\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}, \qquad (10.3.26)
$$

则

$$\Lambda_S = S_z = \frac{\hbar}{2}\sum\nolimits_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}\sigma_z & 0\\ 0 & \sigma_z\end{pmatrix}$$

$$= \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & & & \\ & -1 & & 0 \\ 0 & & 1 & \\ & & & -1\end{pmatrix} \tag{10.3.34}$$

Λ_S 的本征值是 $\pm\hbar/2$。Λ_S 的本征矢是

$$\begin{pmatrix}u_1\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}u_{-1}\\0\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\u_1\end{pmatrix},\begin{pmatrix}0\\u_{-1}\end{pmatrix} \tag{10.3.35}$$

其中

$$u_1 = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},\quad u_{-1} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{10.3.36}$$

是 σ_z 的本征矢。因此，自由狄拉克粒子的波函数(10.3.15)式可按正负能量，正负涡度来进行分类。将(10.3.15)式写成

$$\psi_{p_z,\lambda,\sigma} = N_\lambda\begin{pmatrix}u_\sigma\\ \dfrac{c\sigma_z p}{mc^2+\lambda E_p}u_\sigma\end{pmatrix}\exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_z z - \lambda E_p t)\right],\quad \begin{pmatrix}\lambda = \pm 1\\ \sigma = \pm 1\end{pmatrix} \tag{10.3.37}$$

λ 的正、负表示正、负能量，σ 的正、负表示正、负涡度。波函数 $\psi_{p_z,\lambda,\sigma}$ 的正交归一条件是

$$\left\langle \psi_{p_z\lambda\sigma} \middle| \psi_{p_z'\lambda'\sigma'} \right\rangle = \delta_{\lambda\lambda'}\delta_{\sigma\sigma'}\delta(p_z - p_z') \tag{10.3.38}$$

上面的结果表明：电子存在负能态。为了克服跃迁到负能态的困 难，狄拉克提出了“空穴”理论。假定在真空状态下，所有负能态都已被电子填满。因此根据泡利不相容原理，在真空中运动的能量为 正的电子不可能跃迁到负能态中去。这种被填满的负能态称为费米海，它只起一个背景的作用。在负能态中的电子，它的能量和

动量是不能观测的。只有从费米海中移去一个或多个电子时，才会产生可观测的效应。例如，如果由于某种外来作用，把负能态中的一个电子激发到正能态，从而使得负能态中出现一个空穴。于是这个空穴就类似于某种具有正能量的东西。这是因为，原来在负能态中的电子，能量为 $-E_p<0$，质量为 $-m<0$，电荷为 $-e<0$。当它激发到正能态后，负能态中便减少了上述能量、质量和电荷，出现了一个空穴，空穴的能量为 $+E_p>0$，质量为 $+m>0$，电荷为 $+e>0$，这种空穴，狄拉克称它为*正电子*(positron)。它是电子的反粒子。正电子在 1932 年被安德逊(Anderson)在宇宙线中发现。正电子的预言并被实验证实是相对论量子力学的一个重要功绩。当然，对正、负电子的严格的了解应该通过将狄拉克场 ψ 量子化后给出。有兴趣的读者可参阅量子场论方面的有关书籍。

§10.4 电磁场中的狄拉克方程

为方便起见，我们将电磁场写成四维协变的形式。电磁场由四维矢量 $A_\mu(x)=\{A_0(x),\boldsymbol{A}(x)\}$ 描述。设狄拉克粒子的电荷为 e，为满足规范不变性，它的四维动量是

$$p_\mu \to p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu \equiv \pi_\mu \tag{10.4.1}$$

在电磁场中的狄拉克方程是

$$c\left[\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial ct}-\frac{e}{c}A_0(x)\right]\psi(x)=\left[c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x)\right)+\beta mc^2\right]\psi(x) \tag{10.4.2}$$

或

$$\begin{aligned}\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}&=[c\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{p}-\frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x))+eA_0(x)+\beta mc^2]\psi(x)\\&=(H_0+H_{int})\psi\end{aligned} \tag{10.4.3}$$

式中

$$H_0 = c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + \beta mc^2 \tag{10.4.4}$$

$$H_{int} = -\frac{e}{c}c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A}(x) + eA_0(x) = -\frac{e}{c}\,\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{A}(x) + eA_0(x) \tag{10.4.5}$$

式中$\boldsymbol{v} = c\boldsymbol{\alpha}$是速度算符。

现在讨论(10.4.3)式的非相对论极限。将ψ写成双旋量形式

$$\psi = \begin{pmatrix}\tilde{\varphi}\\ \tilde{\chi}\end{pmatrix} \tag{10.4.6}$$

(10.4.3)式变成

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\tilde{\varphi}\\ \tilde{\chi}\end{pmatrix} = c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\begin{pmatrix}\tilde{\chi}\\ \tilde{\varphi}\end{pmatrix} + eA_0(x)\begin{pmatrix}\tilde{\varphi}\\ \tilde{\chi}\end{pmatrix} + mc^2\begin{pmatrix}\tilde{\varphi}\\ -\tilde{\chi}\end{pmatrix} \tag{10.4.7}$$

式中,由(10.4.1)式,$\boldsymbol{\pi} = \boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}$。令

$$\begin{pmatrix}\tilde{\varphi}\\ \tilde{\chi}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}\exp\left(-\mathrm{i}\frac{mc^2t}{\hbar}\right) \tag{10.4.8}$$

代入(10.4.7)式以去掉自能项,得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} = c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\begin{pmatrix}\chi\\ \varphi\end{pmatrix} + eA_0\begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix} - 2mc^2\begin{pmatrix}0\\ \chi\end{pmatrix} \tag{10.4.9}$$

先讨论这方程的下面一个分量。在非相对论近似下,动能远小于静能, $|\mathrm{i}\hbar\,\partial\chi/\partial t| \ll |mc^2\chi|$, 同样, 库仑能量也远小于静能, 即 $|eA_0(x)\chi| \ll |mc^2\chi|$,于是有

$$\chi = \frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}}{2mc}\varphi \tag{10.4.10}$$

(10.4.10)式表明,在非相对论近似下,四旋量ψ中的χ分量远小于φ分量,它们之间的数量级近似是

$$|\chi| \sim \frac{1}{2}\frac{v}{c}|\varphi| \tag{10.4.11}$$

将(10.4.10)式代入(10.4.9)式的上面一个分量的方程式中，得出

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\varphi(x)}{\partial t} = \frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\cdot\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}}{2m}\varphi(x) + eA_0(x)\varphi(x) \tag{10.4.12}$$

利用公式

$$(\sigma\cdot\boldsymbol{A})(\sigma\cdot\boldsymbol{B}) = \boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B} + \mathrm{i}\sigma(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}) \tag{10.4.13}$$

将(10.4.12)式右端的第一项化简，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi}\cdot\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{\pi} &= \boldsymbol{\pi}^2 + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{\pi}\times\boldsymbol{\pi}) \\ &= \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x)\right)^2 + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\left[\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x)\right)\right. \\ &\quad \left.\times\left(-\mathrm{i}\hbar\nabla - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x)\right)\right] \\ &= \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x)\right)^2 - \frac{e}{c}\hbar\boldsymbol{\sigma}(\nabla\times\boldsymbol{A}) \\ &= \left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}(x)\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B}\end{aligned} \tag{10.4.14}$$

将(10.4.14)式代入(10.4.12)式后，得

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\varphi(x)}{\partial t} = \left[\frac{\left(\boldsymbol{p} - \frac{e}{c}\boldsymbol{A}\right)^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2mc}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{B} + eA_0(x)\right]\varphi(x) \tag{10.4.15}$$

(10.4.15)式正是泡利方程。φ的两个分量描写自旋的两个自由度。由此可见，狄拉克方程确实是非相对论量子力学中泡利方程的推广，因此，它和泡利方程一样，都描述自旋为1/2的粒子的运动。而且自旋这个自由度，无论是在相对论量子力学中还是在非相对论量子力学中，它都同样存在。

§ 10.5 狄拉克方程的协变形式

狄拉克方程具有洛伦兹协变性。在洛伦兹变换下，狄拉克方程的形式不变。因此，把狄拉克方程写成四维协变形式，会给理论计算带来方便。

从狄拉克方程(10.2.4) 式出发，以 β/c 乘每一项后，得

$$\left(\beta \mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial ct}+\sum_{k=1}^{3}\beta\alpha_k \mathrm{i}\,\hbar\frac{\partial}{\partial x^k}-mc\right)\psi(x)=0 \quad (10.5.1)$$

式中 x^μ 满足(10.2.7) 式。定义

$$\gamma^0=\beta,\ \gamma^i=\beta\alpha_i(i=1,2,3) \quad (10.5.2)$$

(10.5.1) 式化为

$$\mathrm{i}\,\hbar\left(\gamma^0\frac{\partial}{\partial x^0}+\gamma^1\frac{\partial}{\partial x^1}+\gamma^2\frac{\partial}{\partial x^2}+\gamma^3\frac{\partial}{\partial x^3}\right)\psi-mc\psi=0 \quad (10.5.3)$$

按照(10.5.2) 式，$\gamma^\mu(\mu=0,1,2,3)$ 是个 4×4 的矩阵，它的对易关系可以由矩阵 β，α_i 的对易关系(10.2.14、15、16) 式给出。结果是

$$\gamma^\mu\gamma^\nu+\gamma^\nu\gamma^\mu=2g^{\mu\nu} \quad (10.5.4)$$

而且 $\gamma^i(i=1,2,3)$ 是幺正矩阵

$$(\gamma^i)^+=(\gamma^i)^{-1} \quad (10.5.5)$$

并且是反厄米的

$$(\gamma^i)^+=-\gamma^i \quad (10.5.6)$$

因为 γ^i 矩阵满足

$$(\gamma^i)^2=-1=-\gamma^i\gamma^{i+} \quad (10.5.7)$$

但 γ^0 矩阵是厄米矩阵

$$(\gamma^0)^+ = \gamma^0 \tag{10.5.8}$$

而且满足

$$(\gamma^0)^2 = 1 = \gamma^0\gamma^{0+} \tag{10.5.9}$$

由(10.5.2)式,γ^μ 矩阵的形式是

$$\gamma^i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma^i \\ -\sigma^i & 0 \end{bmatrix}, \quad \gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{10.5.10}$$

通常,(10.5.3)式可以省写为

$$\left(\mathrm{i}\hbar\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} - mc\right)\psi(x) = 0 \tag{10.5.11}$$

式中引入相同指标求和的爱因斯坦记号,即

$$\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} \equiv \gamma^0 \frac{\partial}{\partial x^0} + \gamma^1 \frac{\partial}{\partial x^1} + \gamma^2 \frac{\partial}{\partial x^2} + \gamma^3 \frac{\partial}{\partial x^3} \tag{10.5.12}$$

在文献里,习惯上还常使用纳贝拉剑号(Nabla dagger)

$$\nabla\!\!\!/ \equiv \partial\!\!\!/^\mu \equiv \gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \gamma^0 \frac{\partial}{\partial ct} + \sum_{k=1}^{3} \gamma^k \frac{\partial}{\partial x^k} = \frac{\gamma^0}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{\gamma}\cdot\nabla \tag{10.5.13}$$

或费曼剑号(Feynman dagger)

$$A\!\!\!/ \equiv \gamma^\mu A_\mu = g_{\mu\nu}\gamma^\nu A^\mu = \gamma^0 A^0 - \sum_{k=1}^{3}\gamma^i A^i = \gamma^0 A^0 - \boldsymbol{\gamma}\cdot\boldsymbol{A} \tag{10.5.14}$$

式中 A_μ 是任意四维向量。于是,(10.5.3)式变成

$$(\mathrm{i}\hbar\partial\!\!\!/^\mu - mc)\psi(x) = (\mathrm{i}\hbar\nabla\!\!\!/ - mc)\psi(x) = 0 \tag{10.5.15}$$

或者，引入四维动量算符 $p_\mu = \mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x^\mu}$，将(10.5.15) 式写成

$$(\not{p} - mc)\psi(x) = 0 \tag{10.5.16}$$

而有电磁场存在的狄拉克方程(10.4.2) 式是

$$\left(\not{p} - \frac{e}{c}\not{A} - mc\right)\psi(x) = 0 \tag{10.5.17}$$

下面讨论狄拉克方程的洛伦兹不变性。四维时空中的线元是

$$\mathrm{d}S^2 = \mathrm{d}x^\mu dx_\mu = g_{\mu\nu}\mathrm{d}x^\mu\mathrm{d}x^\nu \tag{10.5.18}$$

$$g_{\mu\nu} = \mathrm{diag}\{1, -1, -1, -1\} = g^{\mu\nu} \tag{10.5.19}$$

洛伦兹变换是保持四维线元不变的变换。令时空变换为

$$(x^\nu)' = \sum_{\mu=0}^{3} a^\nu_\mu x^\mu \equiv a^\nu_\mu x^\mu \tag{10.5.20}$$

则洛伦兹变换要求

$$\mathrm{d}x^\mu\mathrm{d}x_\mu = \mathrm{d}x^{\mu\prime}\mathrm{d}x^\prime_\mu \tag{10.5.21}$$

即

$$\mathrm{d}x^{\mu\prime}\mathrm{d}x^\prime_\mu = a^\mu_\nu a^\sigma_\mu dx^\nu dx_\sigma = dx^\nu dx_\nu = \delta^\sigma_\nu dx^\nu dx_\sigma \tag{10.5.22}$$

于是得

$$a^\mu_\nu a^\sigma_\mu = \delta^\sigma_\nu \tag{10.5.23}$$

(10.5.23) 式是洛伦兹变换必须满足的条件。由(10.5.23) 式两边取行列式后得

$$(\mathrm{det}a^\mu_\nu)^2 = 1 \tag{10.5.24}$$

这有两种可能，即 $\mathrm{det}a^\mu_\nu = +1$ 及 $\mathrm{det}a^\mu_\nu = -1$，前者称为正洛伦兹变换，后者称为非正洛伦兹变换。

狄拉克方程的洛伦兹协变性要求，作洛伦兹变换后，在 $\{x^\prime_\mu\}$

参考系中，狄拉克方程仍然具有下面形式：

$$\left(\mathrm{i}\hbar\gamma'^{\mu}\frac{\partial}{\partial x'^{\mu}}-mc\right)\psi'(x')=0 \tag{10.5.25}$$

由于相对性原理，在$\{x'_{\mu}\}$参考系中的γ'矩阵也应该满足对易关系

$$\begin{gathered}\gamma'^{\mu}\gamma'^{\nu}+\gamma'^{\nu}\gamma'^{\mu}=2g^{\mu\nu}\\(\gamma'^{0})^{+}=\gamma'^{0},\quad(\gamma'^{i})^{+}=-\gamma'^{i}\end{gathered} \tag{10.5.26}$$

而坐标系之间的变换相当于一个幺正变换，因此γ'^{μ}与γ^{μ}之间也必然可以通过一个幺正变换相互联系，即

$$\gamma'^{\mu}=\mathrm{U}^{+}\gamma^{\mu}\mathrm{U},\quad \mathrm{U}^{+}=\mathrm{U}^{-1} \tag{10.5.27}$$

又因幺正变换不改变体系的物理性质，因此不失普遍性，可以取两个参考系之间的γ矩阵相同，即

$$\gamma'^{\mu}=\gamma^{\mu} \tag{10.5.28}$$

(10.5.25)式变为

$$\left(\mathrm{i}\hbar\gamma^{\mu}\frac{\partial}{\partial x'^{\mu}}-mc\right)\psi'(x')=0 \tag{10.5.29}$$

再考虑波函数的变换。由于狄拉克方程是线性方程，$\psi'(x')$与$\psi(x)$之间的变换也必然是线性的。有

$$\psi'(x')=\psi'(ax)=S(a)\psi(x)=S(a)\psi(a^{-1}x') \tag{10.5.30}$$

式中$a=(a^{\nu}_{\mu})$是洛伦兹变换所对应的矩阵。$S(a)$是4×4矩阵，是a的函数。注意洛伦兹矩阵a^{ν}_{μ}只依赖于两坐标系之间的相对速度以及两坐标系取向之间的相互夹角。因此，S必有逆变换，既可从参考系A出发讨论参考系B，也可以反过来从B出发讨论A。即有

$$\psi(x)=S^{-1}(a)\psi'(x')=S^{-1}(a)\psi'(ax) \tag{10.5.31}$$

(10.5.30)式可改写为

$$\psi(x) = S(a^{-1})\psi'(x') = S(a^{-1})\psi'(ax) \quad (10.5.32)$$

比较(10.5.31)和(10.5.32)式,得

$$S^{-1}(a) = S(a^{-1}) \quad (10.5.33)$$

为了进一步确定变换矩阵 S,我们先来求 S 必须满足的条件。将(10.5.31)式代入狄拉克方程(10.5.11)式,得

$$\left[\mathrm{i}\hbar\gamma^{\mu}S^{-1}(a)\frac{\partial}{\partial x^{\mu}} - mcS^{-1}(a)\right]\psi'(x') = 0 \quad (10.5.34)$$

以 $S(a)$ 左乘(10.5.34)式得

$$\left[\mathrm{i}\hbar S(a)\gamma^{\mu}S^{-1}(a)\frac{\partial}{\partial x^{\mu}} - mc\right]\psi'(x') = 0 \quad (10.5.35)$$

利用两个坐标系之间的变换关系式(10.5.20)式

$$\frac{\partial}{\partial x^{\mu}} = \frac{\partial x'^{\nu}}{\partial x^{\mu}}\frac{\partial}{\partial x'^{\nu}} = a^{\gamma}_{\mu}\frac{\partial}{\partial x'^{\nu}} \quad (10.5.36)$$

可将(10.5.35)式写成

$$\left\{\mathrm{i}\hbar[S(a)\gamma^{\mu}S^{-1}(a)a^{\gamma}_{\mu}]\frac{\partial}{\partial x'^{\nu}} - mc\right\}\psi'(x') = 0$$

$$(10.5.37)$$

比较(10.5.37)和(10.5.25)式,得

$$S(a)\gamma^{\mu}S^{-1}(a)a^{\nu}_{\mu} = \gamma^{\nu} \quad (10.5.38)$$

或者,利用(10.5.23)式,得出(10.5.38)式的另一种表述形式是

$$a^{\nu}_{\mu}\gamma^{\mu} = S(a)\gamma^{\nu}S^{-1}(a) \quad (10.5.39)$$

(10.5.39)式是决定 $S(a)$ 的方程式。可以证明,满足(10.5.39)式的解 $S(a)$ 确实可以找到。例如,对于无穷小的洛伦兹变换:

$$a^{\nu}_{\mu} = \delta^{\nu}_{\mu} + \Delta\omega^{\nu}_{\mu} \quad (10.5.40)$$

$\Delta\omega^{\nu}_{\mu}$ 是小量,矩阵 S 是

$$S(a) = S(\Delta\omega^{\mu\nu}) = 1 - \frac{\mathrm{i}}{4}\sigma_{\mu\nu}\Delta\omega^{\mu\nu} \tag{10.5.41}$$

式中

$$\sigma_{\mu\nu} \equiv \frac{\mathrm{i}}{2}(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu) = \frac{\mathrm{i}}{2}[\gamma_\mu, \gamma_\nu] \tag{10.5.42}$$

是个由 γ 矩阵构成的张量。直接将(10.5.41) 式代入(10.5.39) 式后可以证明它确实满足(10.5.39) 式。至于一般的洛伦兹变换的 S,也可以由无穷个无穷小的变换给出。

另外,γ 矩阵还有一些很重要的性质。可以证明,任何 4×4 的厄米矩阵,彼此线性独立的一共只有16个。而且它们都可以通过 γ 矩阵表示。将这十六个线性无关的矩阵记为 $(\Gamma^n)_{\alpha\beta}$, $n = 1, 2, \cdots, 16$,则这些矩阵是:

$$\begin{aligned}
&\Gamma^S = 1 \qquad \text{一个} \\
&\Gamma^V_\mu = \gamma_\mu \qquad \text{四个} \\
&\Gamma^T_{\mu\nu} = \sigma_{\mu\nu} = -\sigma_{\nu\mu} \qquad \text{六个} \\
&\Gamma^P = \mathrm{i}\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 \equiv \gamma_5 \equiv \gamma^5 \qquad \text{一个} \\
&\Gamma^A_\mu = \gamma_5\gamma_\mu \qquad \text{四个}
\end{aligned} \tag{10.5.43}$$

上脚标 S, V, T, P, A 分别表示标量、矢量、张量、赝标量和轴矢量。这些矩阵有许多重要性质,如:

(i) 对每一个 $\Gamma^n (n = S, V, T, P, A)$,均有

$$(\Gamma^n)^2 = +1 \text{ 或 } -1 \tag{10.5.44}$$

(ii) 除 Γ^S 外,对每一个 Γ^n,最少一个有 Γ^m,使它满足

$$\Gamma^n\Gamma^m = -\Gamma^m\Gamma^n \tag{10.5.45}$$

利用性质(ii) 和(i),得

$$\pm\Gamma^n = -\Gamma^m\Gamma^n\Gamma^m = +\Gamma^n(\Gamma^m)^2 \tag{10.5.46}$$

两边取阵迹,

$$\pm \operatorname{tr}\Gamma^n = -\operatorname{tr}\Gamma^m\Gamma^n\Gamma^m = -\operatorname{tr}\Gamma^n(\Gamma^m)^2 = \operatorname{tr}\Gamma^n(\Gamma^m)^2 = 0 \tag{10.5.47}$$

即除 Γ^S 外,所有其余的 15 个矩阵的阵迹均为零

(iii) 对给定的 Γ^a 和 $\Gamma^b (a \neq b)$,总可找到另一个 Γ^n,但这个 Γ^n 不是 Γ^S,使得

$$\Gamma^a\Gamma^b = f^{ab}_{(n)}\Gamma^n \tag{10.5.48}$$

$f^{ab}_{(n)}$ 是一个常数,视 a,b,n 不同而可能取不同的值。例如

$$\Gamma^V_\mu\Gamma^V_\nu = \gamma_\mu\gamma_\nu = \frac{\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu}{2} = -\mathrm{i}\sigma_{\mu\nu} = -\mathrm{i}\Gamma^T_{\mu\nu} \tag{10.5.49}$$

(10.5.48) 式中的 $f = -\mathrm{i}$,余类推。

利用性质(i),(ii) 和(iii),容易证明(10.5.43) 式的 16 个矩阵确实线性无关。因为如若不然,必有

$$\sum_n a_n\Gamma^n = 0 \tag{10.5.50}$$

上式乘以 $\Gamma^m = \Gamma^S$,并取阵迹后,有

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_n a_n \operatorname{tr}\Gamma^n\Gamma^m = a_n \operatorname{tr}(\Gamma^m)^2 + \sum_{n\neq m} a_n \operatorname{tr} f^{nm}_{(r)}\Gamma^r \\ &= a_m(\pm 1) + 0 \end{aligned} \tag{10.5.51}$$

因此 $a_m = 0$,(对所有 $m \neq S$)。若 $\Gamma^m = \Gamma^S$,有

$$\begin{aligned} 0 &= \operatorname{tr}\sum_n a_n\Gamma^S\Gamma^n = a_S \operatorname{tr}(\Gamma^S)^2 + 4\sum_{n\neq s} a_n \operatorname{tr}\Gamma^n \\ &= 4a_S + 0 \end{aligned} \tag{10.5.52}$$

因此 $a_S = 0$,以致满足(10.5.50) 式的所有系数 a_n 均为零,16 个 Γ^n 线性无关。

(iv) γ_5 矩阵满足

$$\gamma^\mu\gamma_5 + \gamma_5\gamma^\mu = 0 \tag{10.5.53}$$

$$[\gamma_5,\sigma_{\mu\nu}] = -\frac{i}{2}[\gamma_5(\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu) - (\gamma_\mu\gamma_\nu - \gamma_\nu\gamma_\mu)\gamma_5]$$
$$= 0 \qquad (10.5.54)$$

由(10.5.41)及(10.5.54)式得

$$[S(a),\gamma_5] = 0 \qquad (10.5.55)$$

定义$\bar{\psi} = \psi^+ \gamma^0$,则在坐标变换下

$$\bar{\psi}'(x')\psi'(x') = \psi^{+'}(x')\gamma^0\psi'(x') = \psi^+(x)S^+\gamma^0S\psi(x)$$
$$= \psi^+(x)\gamma^0S^{-1}S\psi(x) = \bar{\psi}(x)\psi(x)$$

因此$\bar{\psi}(x)\psi(x) = \bar{\psi}(x)\Gamma^S\psi(x)$确实是标量。同理,还可证明,$\bar{\psi}\gamma_5\psi$是膺标量,$\bar{\psi}\gamma^\mu\psi$是矢量,$\bar{\psi}\gamma^5\gamma^\nu\psi$是膺矢量,$\bar{\psi}\sigma^{\mu\nu}\psi$是二阶张量。所谓"膺",指在正洛伦兹变换($\det' a^\mu_\nu = +1$)下和普通非膺的相应的量变换相同,但在非正洛伦兹变换($\det a^\mu_\nu = -1$)下反号。*

§10.6 辏力场中的狄拉克方程

考虑狄拉克粒子在辏力场中的运动。电子在库仑场中的运动是这种情况中的一个特例。

辏力场$V = V(r)$的定态狄拉克方程是

$$[c\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p} + mc^2\beta + V(r)]\psi = E\psi \qquad (10.6.1)$$

先讨论非相对论近似下的渐近解。令$\psi = \begin{pmatrix}\varphi\\ \chi\end{pmatrix}$,仿照§10.3中公式(10.3.7)式的讨论,得

$$c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\chi + mc^2\varphi + V(r)\varphi = E\varphi \qquad (10.6.2)$$

---

* 特别强调指出,不同的书γ矩阵的定义不同,狄拉克方程协变形式的写法也不同。例如若取$\boldsymbol{\gamma} = -\gamma\beta\boldsymbol{\alpha}$,$\gamma_4 = \beta$,$\gamma_5 = \gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4$,则狄拉克方程是$(\gamma_\mu\frac{\partial}{\partial x_\mu} + m)\psi = 0$ ($h = c = 1$),这时的$\gamma_5 = \begin{pmatrix}0 & -1\\ -1 & 0\end{pmatrix}$,与本书的$\gamma_5 = \begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}$不同,请读者特别注意。

$$c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\varphi - mc^2\chi + V(r)x = E\chi \tag{10.6.3}$$

将能量 E 写成

$$E = E' + mc^2 \tag{10.6.4}$$

E' 表示除静能外的其他能量。由(10.6.3)式得

$$\chi = \frac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{2mc^2 + E' - V}\varphi \tag{10.6.5}$$

在非相对论近似下，$|E' - V| \ll 2mc^2$，(10.6.5)式近似变为

$$\chi \approx \frac{1}{2mc}\left[1 - \frac{E' - V}{2mc^2}\right]\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}\varphi \tag{10.6.6}$$

将(10.6.6)式代入(10.6.2)式后得

$$\frac{1}{2m}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\varphi - \frac{E'}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\varphi$$
$$+ \frac{1}{4m^2c^2}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})V(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\varphi + V\varphi = E'\varphi \tag{10.6.7}$$

利用公式(10.4.13)式，得

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}) = p^2 \tag{10.6.8}$$

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})V(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}) &= V(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}) + [\boldsymbol{\sigma}\cdot(\boldsymbol{p}V)](\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}) \\ &= Vp^2 + (\boldsymbol{p}V)\boldsymbol{p} + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}[(\boldsymbol{p}V)\times\boldsymbol{p}]\end{aligned} \tag{10.6.9}$$

可将(10.6.7)式写成

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V\right)\varphi - \frac{E' - V}{4m^2c^2}p^2\varphi$$
$$+ \frac{1}{4m^2c^2}\{(\boldsymbol{p}V)(\boldsymbol{p}\varphi) + \mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}[(\boldsymbol{p}V)\times\boldsymbol{p}]\varphi\} = E'\varphi \tag{10.6.10}$$

在非相对论近似下，左端第二项

$$\frac{(E' - V)p^2}{4m^2c^2} \approx \frac{p^2}{2m}\cdot\frac{p^2}{4m^2c^2} = \frac{p^4}{8m^3c^2} \tag{10.6.11}$$

可以略去。右端

$$E' = E - mc^2 = (c^2p^2 + m^2c^4)^{1/2} - mc^2 \approx \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} \tag{10.6.12}$$

的第二项也可略去。而

$$(\boldsymbol{p}V) \cdot (\boldsymbol{p}\varphi) = -\hbar^2 \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} \tag{10.6.13}$$

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{p}V) \times \boldsymbol{p} &= -\mathrm{i}\hbar \nabla V(r) \times \boldsymbol{p} = -\mathrm{i}\hbar \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \\ &= -\mathrm{i}\hbar \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \cdot \boldsymbol{L}\end{aligned} \tag{10.6.14}$$

(10.6.10) 式化为

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r)\right]\varphi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{L}\varphi = E'\varphi$$

即

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r)\right]\varphi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}r} + \xi(r)\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{L}\varphi = E'\varphi \tag{10.6.15}$$

式中

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} \tag{10.6.16}$$

(10.6.15) 式中的 $\xi(r)\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{L}$ 项正是我们在第六章讨论谱线精细结构时的相对论修正项。现在证明了它可以由狄拉克方程给出。

讨论一般情况下辏力场中的狄拉克方程(10.6.1) 式，先来考察一下这时的守恒量。在 §6.7 中我们曾指出，如果只计及相对论修正项 $\xi(r)\boldsymbol{S} \cdot \boldsymbol{L}$，则 H, J^2, J_z, L^2 是完备集；$\psi = \psi_{nljm_j}$。现在要指出，对于完整的狄拉克方程(10.6.1) 式，L^2 不再是守恒量，l 不再是好量子数，因为

$$
\begin{aligned}
[L^2, H] &= c[L^2, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] \\
&= c\{\boldsymbol{L}[\boldsymbol{L}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] + [\boldsymbol{L}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]\boldsymbol{l}\} \\
&= \mathrm{i}\hbar c[\boldsymbol{L}\cdot(\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p}) + (\boldsymbol{\alpha}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{L}] \neq 0
\end{aligned}
\tag{10.6.17}
$$

同样 $\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L}$ 也不是守恒量，因为

$$
J^2 = \left(\boldsymbol{L} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right)^2 = L^2 + \hbar\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L} + \frac{3\hbar^2}{4}
\tag{10.6.18}
$$

J^2 守恒，L^2 不守恒，$\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L}$ 当然也不守恒。我们必须另外找新的守恒量。现在证明

$$
K \equiv \hbar\kappa \equiv \beta(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L} + \hbar)
\tag{10.6.19}
$$

是守恒量。由于$[\boldsymbol{\Sigma}, \beta] = 0$，因此$[K, \beta] = 0$。而

$$
\begin{aligned}
[K, H] &= [\hbar\kappa, H] = c[\hbar\kappa, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] \\
&= c[\beta\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] + \hbar c[\beta, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}] \\
&= c\beta[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L}, \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{p}]_+ + 2\hbar c\beta\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}
\end{aligned}
\tag{10.6.20}
$$

推导(10.6.20) 式时曾利用$\alpha\beta = -\beta\alpha$，再利用恒等式

$$
\begin{aligned}
(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{B}) &= (\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{A})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{B}) \\
&= \gamma_5(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}) + \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})
\end{aligned}
\tag{10.6.21}
$$

式中 $\gamma_5 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$，可得

$$
\begin{aligned}
(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L})(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}) &= \gamma_5(\boldsymbol{L}\cdot\boldsymbol{p}) + \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) \\
&= \gamma_5(\boldsymbol{r}\times\boldsymbol{p})\cdot\boldsymbol{p} + \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p}) \\
&= \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p})
\end{aligned}
\tag{10.6.22}
$$

以及$(\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p})(\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L}) = \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L})$，因此

$$
[\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{L}, \boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}]_+ = \mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}(\boldsymbol{L}\times\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}\times\boldsymbol{L})
\tag{10.6.23}
$$

而

$$\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{p} = (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) \times \boldsymbol{p} = (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p} - \boldsymbol{r}(\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{p}) = (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p} - \boldsymbol{r}p^2$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{p} \times \boldsymbol{L} &= \boldsymbol{p} \times (\boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p} \cdot (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p}) - (\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{r})\boldsymbol{p} \\ &= \boldsymbol{r}p^2 + 3\mathrm{i}\hbar\, \boldsymbol{p} - \mathrm{i}\hbar\, \boldsymbol{p} - (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p} \\ &= \boldsymbol{r}p^2 - (\boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p})\boldsymbol{p} + 2\mathrm{i}\hbar\, \boldsymbol{p} \end{aligned}$$

代入(10.6.23)式后,得

$$[\boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L}, \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p}]_+ = -2\hbar\, \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} \tag{10.6.24}$$

于是,从(10.6.20)和(10.6.24)式得$[K,H]=0$,K是守恒量。同样,还可以证明$[\boldsymbol{J},K]=0$。因此在辏力场中,算符H,K,J^2,J_z构成完备系,它们有共同的本征函数,相应的本征值分别为E,$-\hbar\kappa, j(j+1)\hbar^2$和$m_j\hbar$。而且,本征值$\kappa$与$j$有关。因为

$$\begin{aligned} K^2 &= \beta(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \hbar)\beta(\boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \hbar) = (\boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \hbar)^2 \\ &= L^2 + i\boldsymbol{\Sigma}(\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{L}) + 2\hbar\, \boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \hbar^2 \\ &= L^2 + \hbar\, \boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \hbar^2 \end{aligned} \tag{10.6.25}$$

而

$$J^2 = \left(\boldsymbol{L} + \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\Sigma}\right)^2 = L^2 + \hbar\, \boldsymbol{\Sigma} \cdot \boldsymbol{L} + \frac{3}{4}\hbar^2 \tag{10.6.26}$$

因此得出

$$K^2 = J^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 \tag{10.6.27}$$

它们的本征值之间满足

$$\hbar^2\kappa^2 = j(j+1)\hbar^2 + \frac{1}{4}\hbar^2 = \left(j + \frac{1}{2}\right)^2\hbar^2 \tag{10.6.28}$$

于是有

$$\kappa = \pm\left(j + \frac{1}{2}\right) = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \cdots \tag{10.6.29}$$

对于给定的j,κ有两个值,相当于两种不同的宇称态。在非相对论

极限下，$\kappa > 0$ 对应于自旋与总角动量反平行，$\kappa < 0$ 对应于自旋与总角动量平行。

算符 K 的矩阵是

$$K = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L} + \hbar & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L} - \hbar \end{pmatrix} \tag{10.6.30}$$

如果有一个四分量的旋量波函数 ψ，它同时是 H, K, J^2, J_z 的本征函数，它的两个二分量旋量波函数 ψ_A, ψ_B 满足

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L} + \hbar)\psi_A = -\kappa\hbar\psi_A, \quad (\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L} + \hbar)\psi_B = \kappa\hbar\psi_B \tag{10.6.31}$$

$$J^2\psi_{A,B} = \left(\boldsymbol{L} + \frac{\hbar\boldsymbol{\sigma}}{2}\right)^2\psi_{A,B} = j(j+1)\hbar^2\psi_{A,B} \tag{10.6.32}$$

$$J_z\psi_{A,B} = \left(L_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_z\right)\psi_{A,B} = m_j\hbar\psi_{A,B} \tag{10.6.33}$$

由于 $L^2 = J^2 - \hbar\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L} - \frac{3}{4}\hbar^2$，由(10.6.31)和(10.6.32)式可见，ψ_A，ψ_B 分别也是 L^2 的本征函数，它们的本征值分别记为 $l_A(l_A+1)\hbar^2$ 和 $l_B(l_B+1)\hbar^2$。但注意由 ψ_A, ψ_B 组成的四旋量波函数 $\psi = \begin{pmatrix}\psi_A \\ \psi_B\end{pmatrix}$ 不是 L^2 的本征函数，因为 H 与 L^2 不对易。利用(10.6.31)和(10.6.32)式可以求出这些量子数之间满足

$$\begin{aligned} -\kappa &= j(j+1) - l_A(l_A+1) + \frac{1}{4}, \\ \kappa &= j(j+1) - l_B(l_B+1) + \frac{1}{4} \end{aligned} \tag{10.6.34}$$

由于 $\kappa = \pm\left(j + \frac{1}{2}\right)$，因此对于一个给定的 κ，由(10.6.34)式可求出相应的 l_A 和 l_B，结果是：当 $\kappa = +\left(j + \frac{1}{2}\right)$ 时，$l_A = j + \frac{1}{2}$，$l_B = j - \frac{1}{2}$；当 $\kappa = -\left(j + \frac{1}{2}\right)$ 时，$l_A = j - \frac{1}{2}$，$l_B = j + \frac{1}{2}$。对

于一个给定的 j，相应于 κ 的两个可能值，l_A 也有两个值。例如，当 $j=1/2$，l_A 可取值 0 和 1（$S_{1/2}$ 态和 $P_{1/2}$ 态）。这和非相对论量子力学时的情况很相似。但现在重要的是，对一个固定的 κ，ψ_A 和 ψ_B 的轨道宇称必然相反，因为 l_A 和 l_B 差 1。

因此，若将狄拉克方程(10.6.1)式的解写成

$$\psi=\begin{pmatrix}\psi_A\\ \psi_B\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}g(r) & y_{jl_A}^{m_j}\\ if(r) & y_{jl_B}^{m_j}\end{pmatrix} \tag{10.6.35}$$

其中 $y_{jl}^{m_j}$ 是个归一的与 r 无关的自旋和角度的函数，它是 J^2, J_z，L^2，当然也是 S^2 的本征函数，就一定可将方程(10.6.1)分离变量。$y_{jl}^{m_j}$ 是 L^2 的量子数为 l 的球谐函数的组合。当 $j=l+\frac{1}{2}$ 时，

$$y_{jl}^{m_j}=\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}Y_l^{m_j-\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}Y_l^{m_j+\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{10.6.36}$$

当 $j=l-\frac{1}{2}$ 时

$$y_{jl}^{m_j}=-\sqrt{\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}Y_l^{m_j-\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}+\sqrt{\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}}Y_l^{m_j+\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \tag{10.6.37}$$

(10.6.36)和(10.6.37)式的系数是相应的克莱布希-高登系数。f 和 g 依赖于 κ。将(10.6.35)式代入(10.6.1)式，得

$$\begin{cases}c(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\psi_B=(E-V(r)-mc^2)\psi_A\\ c(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\psi_A=(E-V(r)-mc^2)\psi_B\end{cases} \tag{10.6.38}$$

注意到

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}=\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r^2}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r})(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})=\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r^2}\left(-\mathrm{i}\hbar r\frac{\partial}{\partial r}+\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L}\right) \tag{10.6.39}$$

直接计算可以证明

$$\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}y_{jl_A}^{m_j}=-y_{jl_B}^{m_j} \tag{10.6.40}$$

因为算符$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r})/r$作用在$y_{jl_A}^{m_j}$上后，它的结果也是$J^2,J_z,L^2$的本征函数，而且$j,m_j$不变，但轨道宇称反号。于是有

$$\begin{aligned}(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\psi_B&=\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r^2}\left(-\mathrm{i}\hbar r\frac{\partial}{\partial r}+\mathrm{i}\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{L}\right)fy_{jl_B}^{m_j}\\&=\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r^2}\left[-\mathrm{i}\hbar r\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}+\mathrm{i}(\kappa-1)\hbar f\right]y_{jl_B}^{m_j}\\&=-\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}y_{jl_A}^{m_j}-\frac{(1-\kappa)\hbar}{r}fy_{jl_A}^{m_j}\end{aligned} \tag{10.6.41}$$

同理可得

$$(\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p})\psi_A=\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}y_{jl_B}^{m_j}+i\frac{(1+\kappa)\hbar}{r}gy_{jl_B}^{m_j} \tag{10.6.42}$$

将(10.6.42)式代入(10.6.38)式后，角度部分就被完全分离了，得出径向的联立方程是

$$\begin{cases}-c\hbar\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r}-\dfrac{(1-\kappa)\hbar c}{r}f=(E-V-mc^2)g\\ c\hbar\dfrac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r}+\dfrac{(1+\kappa)\hbar c}{r}g=(E-V+mc^2)f\end{cases} \tag{10.6.43}$$

为化简(10.6.43)式，令$u_1(r)=rg(r),u_2(r)=rf(r)$，得

$$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}u_1(r)}{\mathrm{d}r}=-\dfrac{\kappa}{r}u_1(r)+\dfrac{1}{\hbar c}(E-V+mc^2)u_2(r)\\ \dfrac{\mathrm{d}u_2(r)}{\mathrm{d}r}=\dfrac{\kappa}{r}u_2(r)-\dfrac{1}{\hbar c}(E-mc^2-V(r))u_1(r)\end{cases} \tag{10.6.44}$$

§ 10.7 狄拉克方程的库仑场解

利用耦合方程(10.6.44)式,可以讨论氢原子精细结构,反常塞曼效应等许多问题。作为例子,本节将讨论狄拉克方程的库仑场的解。

设势场为库仑场

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \tag{10.7.1}$$

引入无量纲变数

$$\begin{aligned} &\alpha_1 = (mc^2 + E)/\hbar c, \quad \alpha_2 = (mc^2 - E)/\hbar c \\ &\gamma = \frac{Ze^2}{\hbar c} = Z\alpha = Z/137, \quad \rho = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}\gamma \end{aligned} \tag{10.7.2}$$

方程(10.6.44)式变为

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} - \dfrac{\kappa}{\rho}\right)u_2 - \left[\sqrt{\dfrac{\alpha_2}{\alpha_1}} - \dfrac{\gamma}{\rho}\right]u_1 = 0 \\ \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + \dfrac{\kappa}{\rho}\right)u_1 - \left[\sqrt{\dfrac{\alpha_1}{\alpha_2}} + \dfrac{\gamma}{\rho}\right]u_2 = 0 \end{cases} \tag{10.7.3}$$

与 求解类氢原子的薛定谔方程相似,我们也"抓两头,带中间",找两端的渐近行为,再求整个级数解。设

$$u_1 = \mathrm{e}^{-\rho}\rho^s \sum_{m=0} b_m \rho^m \tag{10.7.4}$$

$$u_2 = \mathrm{e}^{-\rho}\rho^s \sum_{m=0} a_m \rho^m \tag{10.7.5}$$

代入(10.7.3)式后,令 $\mathrm{e}^{-\rho}\rho^s\rho^{q-1}$ 项系数相等,得出

$$\begin{cases} (s + q - \kappa)a_q - a_{q-1} + \gamma b_q - \sqrt{\alpha_2/\alpha_1}\, b_{q-1} = 0 \\ (s + q + \kappa)b_q - b_{q-1} + \gamma a_q - \sqrt{\alpha_1/\alpha_2}\, a_{q-1} = 0 \end{cases} \tag{10.7.6}$$

对 $q=0$，有

$$\begin{cases}(s-\kappa)a_0+\gamma b_0=0\\(s+\kappa)b_0-\gamma a_0=0\end{cases}\tag{10.7.7}$$

a_0，b_0 有非零解的条件是(10.7.7)式的系数行列式为零，得

$$s=\pm\sqrt{\kappa^2-\gamma^2}\tag{10.7.8}$$

要求出束缚态解，波函数 ψ 必须可以归一化，即 $\int\psi^+\psi d^3x$ 有限。从而要求

$$\int|u_1|^2d\rho<\infty,\quad\int|u_2|^2d\rho<\infty\tag{10.7.9}$$

即 u_1 和 u_2 在原点 $\rho\to0$ 的行为必须比 $\rho^{-1/2}$ 慢，即 $s>-1/2$。又因

$$\kappa^2-\gamma^2\geqslant\min(\kappa^2)-\gamma^2\approx1-(Z/137)^2\tag{10.7.10}$$

$\min(\kappa)^2$ 表示 κ^2 可能取的最小值，由(10.7.10)和(10.7.8)式得出，s 不能取负根。

另一方面，当 $\rho\to\infty$ 时，由(10.7.4～6)式可见，F 和 G 将发散。因而必须将(10.7.4、5)的级数中断为多项式。假定两个级数都在 n' 项中断，即

$$a_{n'-1}=b_{n'+1}=0,\quad a_{n'}\neq0,b_{n'}\neq0\tag{10.7.11}$$

在(10.7.6)式中令 $q=n'+1$，得

$$a_{n'}=-\sqrt{\alpha_2/\alpha}b_{n'}\tag{10.7.12}$$

在(10.7.6)式中取 $q=n'$，以 α_1 乘(10.7.6)式的第一式，$\sqrt{\alpha_1\alpha_2}$ 乘(10.7.6)式的第二式，然后两式相减，得

$$[\alpha_1(s+n'-\kappa)+\sqrt{\alpha_1\alpha_2}\gamma]a_{n'}-[\sqrt{\alpha_1\alpha_2}(s+n'+\kappa)-\alpha_1\gamma]b_{n'}=0\tag{10.7.13}$$

联立(10.7.12、13)式，消去$a_{n'}/b_{n'}$，得

$$2\sqrt{\alpha_1\alpha_2}(s+n') = \gamma(\alpha_1-\alpha_2) \tag{10.7.14}$$

将α_1,α_2的关系式(10.7.2)式代入(10.7.14)式，得

$$\sqrt{(mc^2)^2-E^2}(s+n') = E\gamma \tag{10.7.15}$$

于是得出能量的本征值是

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\dfrac{\gamma^2}{(s+n')^2}}} = \frac{mc^2}{\sqrt{1+\dfrac{Z^2\alpha^2}{\left[n'+\sqrt{\left(j+\dfrac{1}{2}\right)^2-Z^2\alpha^2}\right]^2}}} \tag{10.7.16}$$

(10.7.16)式表明，E只依赖于n'和$|\kappa| = j+\frac{1}{2}$，引入主量子数n，令

$$n = n'+|\kappa| = n'+\left(j+\frac{1}{2}\right) \tag{10.7.17}$$

由于$n'=0,1,2,\cdots$，因此$n=1,2,3,\cdots$。展开(10.7.16)式，得

$$E = mc^2\left[1-\frac{1}{2}\frac{(Z\alpha)^2}{n^2}-\frac{1}{2}\frac{(Z\alpha)^4}{n^3}\left(\frac{1}{j+1/2}-\frac{3}{4n}\right)-\cdots\right] \tag{10.7.18}$$

电子的电离能E_{ion}是

$$\begin{aligned} E_{\text{ion}} &= mc^2-E \\ &= mc^2\left[1-\frac{1}{\sqrt{1+\dfrac{(Z\alpha)^2}{(n-|\kappa|+|\kappa|^2-Z^2\alpha^2)^2}}}\right] \\ &\approx mc^2(Z\alpha)^2\left[\frac{1}{2n^2}+\frac{(Z\alpha)^2}{2n^3}\left(\frac{1}{|\kappa|}-\frac{3}{4n}\right)\right] \end{aligned} \tag{10.7.19}$$

由(10.7.19)式看出,E_{ion} 与$(Z\alpha)$ 的正负号无关,$(Z\alpha)$ 表示势场的强度,因此无论是吸引势还是排斥势,不影响 E 和 E_{ion} 的值。

对于基态,$n' = 0$,$\kappa = -1$,$n = 1$,$j = 1/2$,这个基态 $1S_{1/2}$ 的能量是

$$E_{1S_{1/2}} = mc^2\sqrt{1 - Z^2\alpha^2} \tag{10.7.20}$$

(10.7.20) 式成立条件是 $Z\alpha \leqslant 1$。$\alpha = \dfrac{1}{137}$ 是精细结构常数,当 $Z = 137$ 时,$E_{1S_{1/2}} = 0$。曲线 $E_{1S_{1/2}}(Z)$ 的斜率

$$\frac{dE_{1S_{1/2}}(Z)}{dZ} = -mc^2 \frac{Z\alpha}{\sqrt{1 - Z^2\alpha^2}} \xrightarrow[Z \to 137]{} \infty \tag{10.7.21}$$

基态的波函数是

$$\psi_0 =$$

$$\frac{N}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}\left(\frac{Zr}{a}\right)^{\sqrt{1-(Z\alpha)^2}-1}\begin{pmatrix}\chi^{(s)} \\ \dfrac{i(1 - \sqrt{1 - (Z\alpha)^2})}{Z\alpha}\dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}\chi^{(s)}\end{pmatrix} \tag{10.7.22}$$

式中,当 $m_j = 1/2$ 时,$\chi^{(s)}$ 是 $\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}$,当 $m_j = -1/2$ 时,$\chi^{(s)}$ 是 $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$。$N$ 是归一常数,由(10.7.22) 式可求出

$$N = 2^{\sqrt{1-(Z\alpha)^2}-1}\sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - (Z\alpha)^2}}{\Gamma(1 + 2\sqrt{1 - (Z\alpha)^2})}} \tag{10.7.22}$$

式中 $\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t}t^{x-1}dt$ 是 Γ 函数,a 是玻尔半径。由(10.7.20) 式看出,如果把原子核看成是个点核,Z 的临界值 $Z_c = 137$,当 $Z > Z_c$ 时,能量变成虚数,基态不再存在。进一步的计算表明,如果把核看成是个均匀荷电球,Z 的临界值将变为 $Z_c = 172$。

由 (10.7.16) 式可以解释氢原子的精细结构。在非相对论量

子力学中，氢原子的能级只决定于主量子数 n。在相对论量子力学中，由狄拉克方程算得的氢原子能级(10.7.16)式不仅依赖于 n，而且依赖于总角动量量子数 j，而 j 的取值是 $j = 1/2, 3/2, \cdots, n - 1/2$ 对确定的 n，可以有 n 个不同的取值，这意味着原来只依赖于 n 的一个能级，将分裂为 n 个新的能级。由于 α 很小，所以相对论修正所引起的能级分裂的间隔很小，从而导至氢原子光谱的精细结构。

但是进一步的实验研究表明，用狄拉克方程解释氢原子光谱结构还不彻底。1945 年兰姆(Lamb) 等人发现，氢原子的能级不仅依赖于量子数 n 和 j。例如对于 $2s_{1/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 能级，虽然 n, j 相同，但它们之间的能级间隔 $\Delta E = \hbar\Delta\omega, \Delta\omega \approx 1057.8 \pm 0.1\text{MHz}/s$，$2s_{1/2}$ 略高于 $2p_{1/2}$，同样 $3s_{1/2}$ 也略高于 $3p_{1/2}$，$3d_{3/2}$ 也略高于 $3p_{3/2}$。这种现象称为*兰姆移动*(Lamb Shift)。这种现象用狄拉克方程不能解释。另外，电子具有反常磁矩的现象也不能用狄拉克方程解释。对这些现象的完整的解释需要对场量子化，并考虑辐射修正。这属于量子场论范围。有兴趣的读者可参阅这方面的专著。

§10.8　克莱因佯谬

克莱因佯谬是相对论量子力学中一个非常特别，而且也非常重要的问题。它充分体现了狄拉克方程和薛定谔方程的区别。70 年代，特别在发现了 J/ψ 粒子，而且知道它是 c 夸克和 $\bar{c}$ 夸克的束缚态之后，不少人企图用线性势或谐振子势，用狄拉克方程求 $c\bar{c}$ 束缚态的能谱。另外，由于 c 夸克的质量远比 u, d, s 等夸克的质量大得多，似乎也可以用非相对论近似，用薛定谔方程来讨论这个问题。但是，计算表明，即使用同样的势，狄拉克方程和薛定谔方程的结果竟然有质的差别，而且这个质的差别绝非简单地用非相对论近似可以说明的。这就是因为有克莱因佯谬。

迄今为止，人们尚未发现自由夸克。因此，由两个夸克组成的体系可能只有束缚态，而无单个夸克的散射态。如果两夸克体系可

以用薛定谔方程描述，只要夸克之间的相互作用势 $V(r)$ 是吸引势，而且正比于 $r^n(n \geqslant 1)$，由于 $r \to \infty$ 时 $V(r) \to \infty$，这样的体系只能有束缚态的解而无散射态的解，夸克被禁闭。但是，同样的势场如果用狄拉克方程求解，结果就完全不同了。为说明这个问题，假定

$$V(r) = gr \tag{10.8.1}$$

由(10.6.44)式，取单位 $c = \hbar = 1$，得

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} = -\dfrac{\kappa}{r}u_1 + (E + m - gr)u_2 \\ \dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r} = \dfrac{\kappa}{r}u_2 - (E - m - gr)u_1 \end{cases} \tag{10.8.2}$$

现在来考察 $r \to \infty$ 时，(10.8.2)式的渐近行为。这时有

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} = -gru_2 \\ \dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r} = gru_1 \end{cases} \tag{10.8.3}$$

将(10.8.3)式的第一式对 r 取微商，并与(10.8.3)式的第二式联立后得

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}r^2} &= -g\left[u_2 + r\frac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r}\right] = -g[u_2 + gr^2u_1] \\ &= \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} - g^2r^2u_1 \end{aligned} \tag{10.8.4}$$

当 $r \to \infty$ 时近似地有

$$\frac{\mathrm{d}^2u_1}{\mathrm{d}r^2} + g^2r^2u_1 = 0 \tag{10.8.5}$$

它的解是

$$u_1(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} \exp\left(\frac{\mathrm{i}gr^2}{2}\right) \tag{10.8.6}$$

(10.8.6) 式是个振荡解。这说明，在无穷远处波函数不为零，这不是束缚态解而是散射态解。

于是，我们就面临着一个困难的选择：一方面，必须承认薛定谔方程是狄拉克方程的非相对论近似；另一方面，我们已经证明，同是线性势 gr，薛定谔方程给出的是束缚态解，狄拉克方程给出的却是散射态解。显然，绝不可能只简单地通过作相对论修正就能将束缚态解变成散射态解。这就如同不能通过微扰把束缚态变成散射态一样。这种两难的局面称为克莱因佯谬(Klein Paradox)。

为进一步揭示克莱因佯谬的本质，我们讨论狄拉克方程的一维半壁势垒贯穿的问题。

假定入射电子的能量为 E，动量为 $\boldsymbol{p}$，$\boldsymbol{p}$ 沿 z 方向。在 z 方向存在势场

$$V(z)=\begin{cases}V_0 & z\geqslant 0\\ 0 & z<0\end{cases} \tag{10.8.7}$$

在 $z<0$ 区，电子是自由电子，满足

$$\left(\frac{E}{c}\right)^2=p^2+m^2c^2 \tag{10.8.8}$$

在 $z\geqslant 0$ 区，电子在势垒内，满足

$$\left(\frac{E-V_0}{c}\right)^2=\overline{p}^2+m^2c^2 \tag{10.8.9}$$

狄拉克方程和它的共轭方程是

$$\begin{aligned}&\left(\frac{E-eV}{c}-\beta mc\right)\psi+\mathrm{i}\hbar\sum_{k=1}^{3}\alpha_k\frac{\partial\psi}{\partial x_k}=0\\ &\overline{\psi}\left(\frac{E-eV}{c}-\beta mc\right)-\mathrm{i}\hbar\sum_{k=1}^{3}\frac{\partial\overline{\psi}}{\partial x_k}\alpha_k=0\end{aligned} \tag{10.8.10}$$

其中

$$\begin{cases}eV=V_0 & z\geqslant 0\\ eV=0 & z<0\end{cases} \tag{10.8.11}$$

对于入射波，(10.8.10) 式的解是

$$\psi_i = u_i \exp[-\mathrm{i}(Et - pz)/\hbar] \tag{10.8.12}$$

其中 u_i 满足

$$\left[\frac{E}{c} - \alpha p - \beta mc\right] u_i = 0 \tag{10.8.13}$$

电子的运动和位垒都只在 z 方向，所以(10.8.13) 式中 $\alpha = \alpha_3$，$p = p_z$。事实上，由于 $u_i \neq 0$，$\alpha\beta + \beta\alpha = 0$，(10.8.13) 式其实就是(10.8.8) 式。选 $E > 0$，表示入射的是电子。对于反射波，动量是 $-p$，对于透射波，动量是$\bar{p}$。它们的波函数分别是

$$\psi_r = u_r \exp[-\mathrm{i}(Et + pz)/\hbar] \tag{10.8.14}$$

$$\psi_p = u_p \exp[-\mathrm{i}(Et - \bar{p}z)/\hbar] \tag{10.8.15}$$

u_r 和 u_p 满足的方程是

$$\left[\frac{E}{c} + \alpha p - mc\beta\right] u_r = 0 \tag{10.8.16}$$

$$\left[\frac{E - V_0}{c} - \alpha \bar{p} - mc\beta\right] u_p = 0 \tag{10.8.17}$$

在 $z = 0$ 处，总波函数应该光滑连接，满足

$$u_i + u_r = u_p \tag{10.8.18}$$

由(10.8.13) 和(10.8.16) 式，得

$$\left[\frac{E}{c} - mc\beta\right](u_i + u_r) = \alpha p(u_i - u_r) \tag{10.8.19}$$

又从(10.8.17、18) 式得

$$\left[\frac{E}{c} - mc\beta\right](u_i + u_r) = \left(\frac{V_0}{c} + \alpha\bar{p}\right)(u_i + u_r) \tag{10.8.20}$$

于是有

$$\left[\frac{V_0}{c}+\alpha\bar{p}\right](u_i+u_r)=\alpha p(u_i-u_r)$$

或写成

$$\left[\frac{V_0}{c}+\alpha(p+\bar{p})\right]u_r=-\left[\frac{V_0}{c}-\alpha(p-\bar{p})\right]u_i \tag{10.8.21}$$

在(10.8.21)式两边,同时左乘$[V_0-\alpha(p+\bar{p})/c]$,利用$\alpha^2=1$及(10.8.13)式得

$$u_r=\frac{(2V_0/c)(-E/c+\alpha p)}{(V_0/c)^2+(p+\bar{p})^2}u_i\equiv Fu_i \tag{10.8.22}$$

$$u_r^+=u_i^+F$$

$$u_r^+u_r=\left(\frac{2V_0/c}{(V_0/c)^2-(p+\bar{p})^2}\right)^2u_i^+\left(-\frac{E}{c}+\alpha p\right)^2u_i \tag{10.8.23}$$

用恒等式

$$cu_i^+\alpha u_i=u_i^+vu_i=\frac{pc^2}{E}u_i^+u_i \tag{10.8.24}$$

可将(10.8.23)式写成

$$u_r^+u_r\equiv Ru_i^+u_i$$

$$R=\left[\frac{2V_0m}{\left(\frac{V_0}{c}\right)^2-(p+\bar{p})^2}\right]^2 \tag{10.8.25}$$

R表示反射系数。当$V_0=0$时,$R=0$,这是没有势垒,没有反射的情况。结果非常合理。但当$V_0\to E-mc^2$时,由(10.8.9)式得$\bar{p}=0$,由(10.8.25)式得

$$R = \left(\frac{2V_0mc^2}{V_0^2 - p^2c^2} \right)^2 = \left(\frac{2(E - mc^2)mc^2}{(E - mc^2)^2 - p^2c^2} \right)^2 = 1 \tag{10.8.29}$$

电子被全部反射。如果势垒高度 V_0 继续增加，$V_0 > E - mc^2$，$\bar{p}$ 变成纯虚数，$\bar{p} = \mathrm{i}\hbar\mu$，透射波(10.8.15)式变成

$$\psi_p = u_p \exp\left(-\mathrm{i}\frac{Et}{\hbar} - \mu z \right) \tag{10.8.30}$$

μ 必须是正实数，否则 ψ_p 发散。(10.8.22)式变成

$$u_r = -\frac{(2V_0/c)(E/c - \alpha p)}{(V_0/c)^2 - (p + \mathrm{i}\hbar\mu)^2} u_i \tag{10.8.31}$$

$$u_r^+ = -u_i^+ \frac{(2V_0/c)(E/c - \alpha p)}{(V_0/c)^2 - (p - \mathrm{i}\hbar\mu)^2} \tag{10.8.32}$$

$$u_r^+ u_r = \frac{\left(2\frac{V_0}{c}\right)^2 \left(\frac{E^2}{c^2} - p^2\right)}{\left[\left(\frac{V_0}{c} + p\right)^2 + \mu^2\hbar^2\right]\left[\left(\frac{V_0}{c} - p\right)^2 + \mu^2\hbar^2\right]} u_i^+ u_i \tag{10.8.33}$$

由(10.8.8)和(10.8.9)式又有

$$\bar{p}^2 = p^2 - \frac{V_0(2E - V_0)}{c^2} \tag{10.8.34}$$

而 $\bar{p}^2 = -\mu^2\hbar^2$，(10.8.34)式是

$$\left(\frac{V_0}{c} \pm p\right)^2 + \mu^2\hbar^2 = 2\frac{V_0}{c}\left(\frac{E}{c} \pm p\right) \tag{10.8.35}$$

对比(10.8.33)和(10.8.35)式得

$$u_r^+ u_r = u_i^+ u_i \tag{10.8.36}$$

反射流等于入射流。但在位垒中有一个指数衰减的波(10.8.30)式，而且，由(10.8.34)式看出

$$p^2 < \frac{V_0(2E - V_0)}{c^2} \tag{10.8.37}$$

因为 $\overline{p}^2$ 是负数。(10.8.37) 式在 V_0 略大于 $E - mc^2$ 时是可以满足的，但随着 V_0 继续增大，当 $V_0 = E$ 时，$\frac{\mathrm{d}\overline{p}}{\mathrm{d}V_0} = 0$，$\mu$ 达到极大值。然后，随着 V_0 的继续再增大，μ 的值减小，至 $V_0 = E + mc^2$，μ 再变成零。当 $V_0 > E + mc^2$ 后，$\overline{p}$ 再变成实数，(10.8.22、25) 又再变成是真正的解。但这是个经典力学不容许的解，因为它的动能 $E - V_0$ 是负数。

现在来看看反射系数 R 随势垒高度 V_0 的变化。前面已经指出，当 V_0 从 0 增加到 $E - mc^2$ 时，R 从 0 增加到 1；当 V_0 从 $E - mc^2$ 增加到 $E + mc^2$ 时，R 仍然是 1。因为当 $V_0 = E + mc^2$ 时，$\overline{p}$ 也为 0。当 V_0 继续增加，到 $V_0 \to \infty$ 时，由(10.8.9) 式得

$$2p\overline{p} = 2p\left[\left(\frac{E - V_0}{c}\right)^2 - m^2c^2\right]^{\frac{1}{2}} \xrightarrow[V_0 \to \infty]{} -2p\frac{V_0}{c}$$

$$(p + \overline{p})^2 = p^2 + \overline{p}^2 + 2p\overline{p} \xrightarrow[V_0 \to \infty]{} -\frac{2EV_0}{c^2} + \frac{V_0^2}{c^2} - 2p\frac{V_0}{c}$$

于是由(10.8.25) 式得

$$\lim_{V_0 \to \infty} R(V_0) = \lim_{V_0 \to \infty}\left[\frac{2V_0 m}{\left(\frac{V_0}{c}\right)^2 + \frac{2EV_0}{c^2} - \frac{V_0^2}{c^2} + 2p\frac{V_0}{c}}\right]^2$$

$$= \left[\frac{mc}{\frac{E}{c} + p}\right]^2 = \frac{\left(\frac{E}{c}\right)^2 - p^2}{\frac{E}{c} + p} = \frac{\frac{E}{c} - p}{\frac{E}{c} + p} \tag{10.8.38}$$

这里特别要强调，当势垒无穷高时，反射系数 $R \neq 1$，并非全反射，仍然有一部分粒子穿透了势垒。这时的透射系数 D 是

$$D = 1 - R = \frac{2p}{\frac{E}{c} + p} \tag{10.8.39}$$

这种情况与非相对论量子力学完全不同。在薛定谔方程中，对于半壁无穷势垒，因为在无穷势垒区透射波函数为零，所以透射系数 D 为零。为了估算狄拉克方程给出的透射系数的大小，假定 $p = mc$，这里 m 是静质量，则

$$D = \frac{2mc^2}{E + mc^2} = \frac{2}{\sqrt{2} + 1} = 0.83 \qquad (10.8.40)$$

有 83% 的入射粒子穿透了无穷高的势垒。这种和薛定谔方程给出的结果完全不同现象正是克莱因佯谬。

为了解释克莱因佯谬，必须考虑负能态中的正电子。为说明这个问题，我们来计算一下入射粒子流和反射粒子流、透射粒子流之间的关系。假定势垒 $V_0 > E + mc^2$，入射波是沿 z 方向自旋朝上的平面波。在 $V = 0$ 区和 $V = V_0$ 区的狄拉克方程分别是

$$(c\alpha_3 p_z + \beta mc^2)\psi_{\mathrm{I}} = E\psi_{\mathrm{I}} \quad (\text{在 } V = 0 \text{ 区，设为 Ⅰ 区})$$
$$(c\alpha_3 p_z + \beta mc^2)\psi_{\mathrm{II}} = (E - V_0)\psi_{\mathrm{II}} \quad (\text{在 } V = V_0 \text{ 区，设为 Ⅱ 区}) \qquad (10.8.41)$$

在 Ⅰ 区和 Ⅱ 区的解分别是

$$\psi_{\mathrm{I}} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dfrac{p_1 c}{E + mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}\exp\left(\frac{\mathrm{i}p_1 z}{\hbar}\right), \quad p_1 c = \sqrt{E^2 - m^2c^4} \qquad (10.8.42)$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = b\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dfrac{-p_z c}{V_0 - E - mc^2} \\ 0 \end{pmatrix}\exp\left(\mathrm{i}\frac{p_z z}{\hbar}\right), p_z c = \sqrt{(V_0 - E)^2 - m^2c^4} \qquad (10.8.43)$$

当 $V_0 > E + mc^2$ 时，p_z 是实数。在 I 区的反射波是

$$\psi_{\mathrm{I}}^{\mathrm{ref}} = C\begin{pmatrix}1\\0\\ \dfrac{-p_1 c}{E+mc^2}\\0\end{pmatrix}\exp\left(-\mathrm{i}\,\frac{p_1 z}{\hbar}\right) \tag{10.8.44}$$

在势垒的边界 $z=0$ 处，满足

$$\psi_{\mathrm{I}}(z=0) + \psi_{\mathrm{I}}^{\mathrm{ref}}(z=0) = \psi_{\mathrm{II}}(z=0) \tag{10.8.45}$$

将(10.8.42、43、44)式代入(10.8.45)式后，得出决定三个系数 a，b，C 的两个方程

$$\begin{cases}a + C = b\\ a - C = -b\dfrac{p_2}{p_1}\dfrac{E+mc^2}{V_0-E-mc^2} = -b\xi\end{cases} \tag{10.8.46}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{(V_0-E+mc^2)(E+mc^2)}{(V_0-E-mc^2)(E-mc^2)}} \tag{10.8.47}$$

因此有

$$a = \frac{b}{2}(1-\xi),\quad C = \frac{b}{2}(1+\xi) \tag{10.8.48}$$

即

$$\frac{C}{a} = \frac{1+\xi}{1-\xi},\quad \frac{b}{a} = \frac{2}{1-\xi} \tag{10.8.49}$$

另一方面，从粒子流的公式 $j(x) = c\psi^{+}(x)\alpha\psi(x)$ 及(10.8.42、43)和(10.8.44)式得

$$j_{\mathrm{I}} = a^{*}a\frac{2p_1c^2}{E+mc^2}e_z \tag{10.8.50}$$

$$j_{\mathrm{I}}^{\mathrm{ref}} = -C^{*}C\frac{2p_1c^2}{E+mc^2}e_z \tag{10.8.51}$$

$$\boldsymbol{j}_{\mathrm{I}} = -b^{*}b\frac{2p_2c^2}{V_0 - E - mc^2}\boldsymbol{e}_z \tag{10.8.52}$$

因此有

$$\begin{aligned} \frac{|\boldsymbol{j}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{ref}}|}{|\boldsymbol{j}_{\mathrm{I}}|} &= \frac{(1+\xi)^2}{(1-\xi)^2}, \\ \frac{|\boldsymbol{j}_{\mathrm{II}}|}{|\boldsymbol{j}_{\mathrm{I}}|} &= \frac{4|(-\xi)|}{(1-\xi)^2} = \frac{4\xi}{(1-\xi)^2} \end{aligned} \tag{10.8.53}$$

这里重要的是，当 $V_0 > E + mc^2$ 时，由(10.8.47)式得 $\xi > 1$，从而有

$$|\boldsymbol{j}_{\mathrm{I}}^{\mathrm{ref}}| > |\boldsymbol{j}_{\mathrm{I}}| \tag{10.8.54}$$

这显然是过去非相对论量子力学中绝不会出现的结果。事实上，注意到满足(10.8.52)式中的 $\boldsymbol{j}_{\mathrm{II}}$ 沿 $-\boldsymbol{e}_z$ 方向，(10.8.54)就很容易理解了，因为这时有电子从 Ⅱ 区发射到 Ⅰ 区。但根据我们的假定，原来在 Ⅱ 区中并无电子。

要解释上述这个表面看来相互矛盾的现象，必须考虑狄拉克的空穴理论。按狄拉克空穴理论，原来的负能态被电子填满。当势场 $V_0 > E + mc^2$ 时，区域 Ⅱ 即势垒中的能谱提高了 V_0。如图 10.8.1 所示，这时区域 Ⅰ 中的部分正能谱将与区域 Ⅱ 中原来的

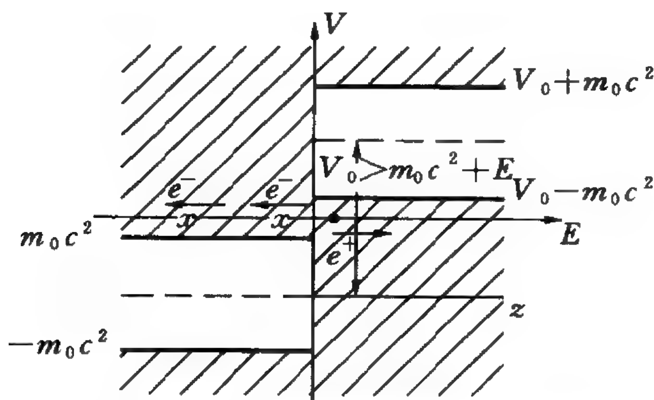


图 10.8.1　狄拉克空穴理论示意图

部分负能谱重叠。从而使得从左边入射向势垒的电子有可能将具有位垒的区域 Ⅱ 中原来占有负能态的电子打出来，使它向右边运

动。因而使得反射电流比入射电流更大。在区域 Ⅱ 中的电流其实是正电子电流。在区域 Ⅱ 中的波是正电子波。正电子电流沿 $+\boldsymbol{e}_z$ 方向流动，它等价于电子电流沿 $-\boldsymbol{e}_z$ 方向流动。事实上这时满足

$$j_1 + j_1^{\text{ref}} = j_1\left(1 - \frac{|c^2|}{|a^2|}\right) = j_1\left(\frac{-4\xi}{(1-\xi)^2}\right) = j_{\text{I}} \tag{10.8.56}$$

总电流仍然守恒。

综合上述，克莱因佯谬可以这样来解释：入射电子使得在势垒中产生电子 - 正电子对。由于正电子的存在和激发，完全改变了非相对论量子力学薛定谔方程的图象。

§10.9 MIT 口袋模型

在 §10.8 中我们曾证明，在狄拉克方程中，作为四维矢量的第四个分量的势场 $V(r)$，即使是正比于 $r^n(n\geqslant 1)$ 的禁闭势，仍然不能给出只有束缚态而无散射态的夸克禁闭解。为解决夸克禁闭问题，美国麻省理工学院的科学家们在 70 年代初提出了一个口袋模型。他们假定，在强子中的夸克的质量可以近似看成零，夸克之间没有相互作用，是自由的，它们被关在一个半径为 R 的口袋内，沿半径方向即口袋表面的法线方向的夸克流为零。自由夸克不能流出袋外。这个模型被称为 MIT 口袋模型。它的方程是

$$\mathrm{i}\gamma^\mu\partial_\mu\psi = 0 \qquad r < R \tag{10.9.1}$$

边界条件是表面法线方向的夸克流为零：

$$\mathrm{i}n_\mu j^\mu = 0 \qquad r = R \tag{10.9.2}$$

边界条件(10.9.2) 式也可以写成另一种等价形式

$$\mathrm{i}\gamma\boldsymbol{n}\psi = \psi \qquad r = R \tag{10.9.3}$$

$\boldsymbol{n}$ 是表面法线上的单位向量。由(10.9.3) 式，有

$$\psi^{+} = -\mathrm{i}\psi^{+}\gamma^{+} n \tag{10.9.4}$$

又因 $\bar{\psi} = \psi^{+}\gamma^{0}$，以及 $\gamma^{\mu} = \gamma^{0}\gamma^{\mu +}\gamma^{0}$，(10. 9. 4) 式可写成

$$\bar{\psi} = -\mathrm{i}\bar{\psi}\gamma n \tag{10.9.5}$$

表面法线方向上的夸克流量

$$\mathrm{i}n_{\mu}j^{\mu} = \mathrm{i}n_{\mu}\bar{\psi}\gamma^{\mu}\psi = (\bar{\psi}\mathrm{i}\gamma n)\psi = \bar{\psi}(\psi\gamma n\psi) = -\bar{\psi}\psi = \bar{\psi}\psi = 0 \tag{10.9.6}$$

这正是(10. 9. 2) 式。引入球坐标后，无质量的自由夸克满足的狄拉克方程(10. 9. 1) 式，可以在边界条件(10. 9. 3) 式下求解。但我们不直接求解这个方程，因为它和引入标量禁闭势的结果相同。我们将从另外一个角度，通过引入标量禁闭势讨论这个问题。

在 §10. 8 中曾证明，方程(10. 8. 2) 式的解是散射态解。但如果我们在(10. 8. 2) 式中再假定，粒子的质量也是 r 的函数，而且随着 r 的增加，$m(r)$ 也变大。那么可以证明，只要 $m(r)$ 在 $r \to \infty$ 时发散的行为比 $V(r)$ 在 $r \to \infty$ 时快，(10. 8. 2) 式将只能有束缚态解。将在(10. 8. 2) 式中的 m 改为 $m + w(r)$，而且取

$$w(r) = g'r \tag{10.9.7}$$

则(10. 8. 2) 式变为

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} = -\dfrac{\kappa}{r}u_1 + (E + m + g'r - gr)u_2 \\ \dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r} = \dfrac{\kappa}{r}u_2 - (E - m - g'r - gr)u_1 \end{cases} \tag{10.9.8}$$

$r \to \infty$ 时的渐近行为是

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}u_1}{\mathrm{d}r} = (g' - g)ru_2 \\ \dfrac{\mathrm{d}u_2}{\mathrm{d}r} = (g' + g)ru_1 \end{cases} \tag{10.9.9}$$

联立(10. 9. 9) 式中的两个方程后，得

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_1}{\mathrm{d}r^2} - (g'^2 - g^2)r^2 u_1 = 0 \qquad (10.9.10)$$

从 (10.9.10) 式看出，当 $g' > g$ 时，它给出的解 u_1 是指数衰减的解，体系只有束缚态而无散射态。粒子被禁闭。因此，要讨论夸克禁闭的问题，也可以通过引入禁闭势 $w(r)$。这种 $w(r)$ 称为标量势或类标量势(scalar potential or scalarlike potential)。

现在具体计算如果标量势是阶梯函数时的解。在狄拉克方程中引入标量势 $w(r)$，取 $c = \hbar = 1$ 为单位，有

$$\{\boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{p} + \beta[m + w(r)]\}\psi(\boldsymbol{r}) = E\psi(\boldsymbol{r}) \qquad (10.9.11)$$

将 ψ 写成(10.6.35) 式的形式以分离角度方程和向径方程，得

$$\begin{cases} -\left(\dfrac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} + \dfrac{f}{r}\right) + \dfrac{\kappa f}{r} = (E - w(r) - m)g \\ \left(\dfrac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r} + \dfrac{g}{r}\right) + \dfrac{\kappa g}{r} = (E + w(r) + m)f \end{cases} \qquad (10.9.12)$$

假定 $w(r)$ 是阶梯函数，满足

$$w(r) = \begin{cases} -m & r \leqslant R \\ 0 & r > R \end{cases} \qquad (10.9.13)$$

引入记号 $\mho \equiv m + w$，对于基态，$\kappa = -1$，(10.9.12) 式的第二个方程给出

$$f = \frac{1}{E + \mho}\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r} \qquad (10.9.14)$$

取 $g = u_1/r$，将(10.9.14) 式代入(10.9.12) 式的第一个方程中，得

$$\frac{\mathrm{d}^2 u_1}{\mathrm{d}r^2} + (E^2 - \mho^2)u_1 = 0 \qquad (10.9.15)$$

在 $r \leqslant R$ 的标量势阱内，$\mho = w + m = 0$，(10.9.15) 式给出

$$\frac{d^2u_1}{dr^2} + E^2u_1 = 0 \tag{10.9.16}$$

它的在 $r=0$ 处使 g 不发散的解是

$$u_1 = A\sin Er \tag{10.9.17}$$

在 $r > R$ 的标量势阱外，$w=0$，$\bigcup = m$，(10.9.15) 式给出

$$\frac{d^2u_1}{dr^2} - (m^2 - E^2)u_1 = 0 \tag{10.9.18}$$

解是

$$u_1(r) = A\sin(ER)e^{-(m^2-E^2)^{1/2}(r-R)} \tag{10.9.19}$$

这里我们已经考虑了在 $r=R$ 处波函数 u_1 从而 $g(r)$ 连续。另外，波函数 $f(r)$ 在 $r=R$ 处也必须连续，由(10.9.14) 式，即$\frac{dg}{dr}$ 连续，得

$$\cos ER + \frac{[1-(E/m)^2]^{1/2}}{1+E/m}\sin ER = \frac{\sin ER}{ER}\left(1 - \frac{E}{E+m}\right) \tag{10.9.20}$$

在 $m \to \infty$ 的极限条件下，(10.9.20) 式变成

$$\frac{\sin ER}{ER} = \left[\frac{\sin ER}{ER} - \cos ER\right]/ER \tag{10.9.21}$$

即

$$j_0(ER) = j_1(ER) \tag{10.9.22}$$

j_0，j_1 分别是零阶和一阶的贝塞尔函数。$m \to \infty$ 表示标量势场是个无穷大的阶梯势，这正是束缚夸克的条件。

将能谱写成

$$E_{n\kappa} = \omega_{n\kappa}/R \tag{10.9.23}$$

n 是主量子数，由(10.9.22) 式定出的 $\omega_{1,-1} = 2.04$，$\omega_{2,-1} = 5.40$

等等。于是狄拉克方程(10.9.11)式的解是

$$\psi_{n\kappa=-1}^{m_j}=\frac{N_{n,-1}}{(4\pi)^{1/2}}\begin{pmatrix} j_0\left(\dfrac{\omega r}{R}\right)y_{-1}^{m_j} \\ -\mathrm{i}j_1\left(\dfrac{\omega r}{R}\right)y_1^{m_j}\end{pmatrix} \tag{10.9.24}$$

利用公式

$$\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}y_{\kappa}^{m_j}=-y_{-\kappa}^{m_j} \tag{10.9.25}$$

可将(10.9.24)式写成

$$\psi_{n,-1}^{m_j}=\frac{N_{n,-1}}{(4\pi)^{1/2}}\begin{pmatrix} j_0\left(\dfrac{\omega r}{R}\right) \\ \mathrm{i}\dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}j_1\left(\dfrac{\omega r}{R}\right)\end{pmatrix}\chi_{1/2}^{m_j} \tag{10.9.26}$$

$\chi_{1/2}^{m_j}$ 是泡利旋量。由归一化条件,可算出

$$N_{n,-1}^2=\frac{\omega_{n,-1}^3}{2R^3(\omega_{n,-1}-1)\sin^2(\omega_{n,-1})} \tag{10.9.27}$$

夸克密度是

$$j^0\equiv\rho=\bar{\psi}\gamma^0\psi\sim\left[j_0^2\left(\frac{\omega r}{R}\right)+j_1^2\left(\frac{\omega r}{R}\right)\right]\theta(R-r) \tag{10.9.28}$$

$\theta(x)=\begin{cases}1 & x\geqslant 0\\ 0 & x<0\end{cases}$ 是阶梯函数。(10.9.28)式表明,在 $r=R$ 的表面上,夸克密度并不为零。但夸克流的法向分量为零,因为由(10.9.6、22)及(10.9.26)式得

$$\mathrm{i}n_\mu j^\mu=\bar{\psi}\psi=\left(j_0(\omega),\mathrm{i}\frac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}j_1(\omega)\right)\begin{pmatrix} j_0(\omega) \\ \mathrm{i}\dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{r}}{r}j_1(\omega)\end{pmatrix}$$

$$= j_0^2(\omega) - j_1^2(\omega) = 0 \qquad (10.9.29)$$

因此，解(10.9.26)就是MIT袋模型的解。口袋半径可由质子质量求出。质子有三个夸克，假定它们都处在 $1s$ 态。质子的质量是

$$M_N = \frac{3\omega_{1-1}}{R} \qquad (10.9.30)$$

用 $\omega_{1,-1} = 2.04$ 及质子质量 M_N 的实验值 939MeV，可以得出口袋半径 $R = 1.3\text{fm}$。

由 MIT 口袋模型得出的许多结果与实验符合得尚好。如电荷半径，核子的第一激发态等都与实验结果一致。但显然，由于夸克只能禁闭在口袋内，不再具有时空平移不变性。它的四维能量动量张量不再守恒。因此一般地，要外加一个能量，使得口袋的总能量变成

$$E(R) = \frac{3\omega_{1-1}}{R} + \frac{4\pi}{3}RB \qquad (10.9.31)$$

而把(10.9.31)式的第二项归结为真空的能量，B 表示真空能量密度。

70 年代以来，口袋模型又有了许多新的发展。如弗里得别格(Friedberg)-李政道孤子模型，手征口袋模型，介子云口袋模型，斯阶姆(Skyrmion)模型，以及 80 年代后期提出的夸克-介子耦合模型(QMC 模型)等。

§10.10 手征对称性

在 §10.3 中曾经引入了涡度算符 Λ_s，它与算符 $\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{p}$ 成正比。在本节中，我们将讨论它和 γ_5 矩阵之间的关系。

为方便起见，讨论自由粒子狄拉克方程的解(10.3.15)式。当狄拉克粒子质量 m 为零时，以 γ_5 矩阵作用于正能狄拉克方程的定态解后得

$$\gamma_5 \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \dfrac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{E}\varphi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}\varphi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}\varphi_0 \\ \varphi_0 \end{pmatrix} \tag{10.10.1}$$

另一方面，

$$\frac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \dfrac{c\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{E}\varphi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p} & 0 \\ 0 & \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}\varphi_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dfrac{\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}\varphi_0 \\ \varphi_0 \end{pmatrix} \tag{10.10.2}$$

这说明当 $m=0$ 时，γ_5 算符与 $\dfrac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}$ 算符对自由粒子的旋量波函数起同样作用，它们有同样的本征矢量和本征值。$\dfrac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}$ 的本征值是 ± 1。对于右旋态 $\psi^{(+)}$，即自旋和动量平行的状态 γ_5 和 $\dfrac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}$ 的本征值等于 1，$\dfrac{1}{2}(1-\gamma_5)\psi^{(+)}=0$；对于左旋态 $\psi^{(-)}$，γ_5 和 $\dfrac{\boldsymbol{\Sigma}\cdot\boldsymbol{p}}{p}$ 的本征值都等于 -1，$\dfrac{1}{2}(1+\gamma_5)\psi^{(-)}=0$。即

$$\frac{1}{2}(1\mp\gamma_5)\psi^{(\pm)}=0, \qquad \frac{1}{2}(1\mp\gamma_5)\psi^{(\mp)}=\psi^{(\mp)} \tag{10.10.3}$$

因此，$\dfrac{1}{2}(1\mp\gamma_5)$ 是投影算符，它将波函数 ψ 投影到只剩下 $\psi^{(\mp)}$ 态。γ_5 算符称为**手征算符**(chirality operator)。

为更方便地表示手征对称性，通常可引入手征表象。在手征表象中的 γ 矩阵表示为

$$\gamma^0=\beta=\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\gamma}=\begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ -\boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \tag{10.10.4}$$

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & -\boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}, \quad \gamma^5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{10.10.5}$$

张量算符是

$$\sigma_{0i} = \frac{\mathrm{i}}{2}[\gamma_0, \gamma_i] = -\mathrm{i}\alpha_i = \frac{1}{\mathrm{i}}\begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & -\sigma_i \end{pmatrix} \tag{10.10.6}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\mathrm{i}}{2}[\gamma_i, \gamma_j] = -\frac{i}{2}[\alpha_i, \alpha_j] = \varepsilon_{ijk}\begin{pmatrix} \sigma_k & 0 \\ 0 & \sigma_k \end{pmatrix} \tag{10.10.7}$$

容易证明，这样选择的 γ 矩阵确实满足 γ 矩阵的对易关系式(10.5.4)式。因此，这种选择是合理的。

在手征表象，对正的手征性，$\gamma^5 = +1$ 和 $\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ 0 \end{pmatrix}$，方程 $\gamma p\psi = 0$ 变成

$$(-p^0 + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma})\varphi = 0 \tag{10.10.8}$$

而对负的手征性，$\gamma^5 = -1$ 和 $\psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi \end{pmatrix}$，则方程变成

$$(p^0 + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{\sigma})\chi = 0 \tag{10.10.9}$$

最后讨论狄拉克方程在手征变换下的对称性。对于无质量的狄拉克粒子，它的拉格朗日密度是

$$\mathscr{L} = \frac{\mathrm{i}}{2}[\bar{\psi}\gamma^\mu\partial_\mu\psi - (\partial_\mu\bar{\psi})\gamma^\mu\psi] \equiv \frac{\mathrm{i}}{2}\bar{\psi}\gamma^\mu \overleftrightarrow{\partial}_\mu\psi \tag{10.10.10}$$

式中记号 $\overleftrightarrow{\partial}_\mu$ 表示

$$\overleftrightarrow{\partial}_\mu = \overrightarrow{\partial}_\mu - \overleftarrow{\partial}_\mu \tag{10.10.11}$$

表示分别将后面的函数和前面的函数对 x^μ 求微商。引入手征变换 $\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varepsilon\gamma_5}$

$$\psi \to e^{i\xi\gamma/5}\psi = (1 + i\xi\gamma_5)\psi \qquad (10.10.12)$$

ξ 是个无穷小量。在手征变换下

$$\psi^+ \to \psi^+ \ e^{-i\xi\gamma_5} = \psi^+ \ (1 - i\xi\gamma_5) \qquad (10.10.13)$$

$$\overline{\psi} = \psi^+ \gamma_0 \to \psi^+ \ (1 - i\xi\gamma_5)\gamma_0 = \overline{\psi} + i\xi\overline{\psi}\gamma_5 \qquad (10.10.14)$$

在(10.10.14)式中曾利用$[\gamma_5, \gamma_0]_+ = 0$，$\gamma_5$ 和 γ_0 反对易。将手征变换后的 $\overline{\psi}$，ψ 代入(10.10.10)式，略去 ξ^2 高级无穷小项，得

$$\begin{aligned}\mathscr{L}' &= \frac{i}{2}(\overline{\psi} + i\xi\overline{\psi}\gamma_5)\gamma_\mu \overleftrightarrow{\partial}_\mu(\psi + i\xi\gamma_5\psi) \\ &= \widetilde{\mathscr{L}} + \frac{i}{2}(i\xi)\overline{\psi}(\gamma_5\gamma^\mu + \gamma^\mu\gamma_5)\psi = \widetilde{\mathscr{L}} \qquad (10.10.15)\end{aligned}$$

在最后一步曾利用$[\gamma_5, \gamma^\mu]_+ = 0$。于是我们就证明了，在手征变换下，无质量的狄拉克方程的拉格朗日量具有不变性。因此，无质量的狄拉克粒子具有手征对称性。

再来讨论质量项。如果狄拉克粒子具有质量 m，则相应的拉格朗日密度将变成

$$\mathscr{L} = \widetilde{\mathscr{L}} + \mathscr{L}_m = \frac{i}{2}\overline{\psi}\gamma^\mu \overleftrightarrow{\partial}_\mu\psi - m\overline{\psi}\psi \qquad (10.10.16)$$

在手征变换下，质量项 $\mathscr{L}_m = m\overline{\psi}\psi$ 将变为

$$\mathscr{L}_m' = m(\overline{\psi} + i\xi\overline{\psi}\gamma_5)(\psi + i\xi\gamma_5\psi) = m\overline{\psi}\psi + 2i\xi\overline{\psi}\gamma_5\psi \qquad (10.10.17)$$

即 $m\overline{\psi}\psi$ 项的出现，将使 $\mathscr{L}$ 不再具有手征对称性。$m\overline{\psi}\psi$ 是引起手征对称破缺的项。

质量项的出现将引起手征对称破缺，这在基本粒子物理学中是个非常重要的结果。在描写强相互作用的量子色动力学中有重要应用。

本章小结

1. 自旋为$\hbar$的整数倍的玻色子满足克莱因-高登方程

$$\left(\nabla^2\psi-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\right)-\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\psi=0$$

相应的几率密度ρ和几率流密度$\boldsymbol{j}$是

$$\rho=\frac{\mathrm{i}\hbar}{2mc^2}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}-\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\right)$$

$$\boldsymbol{j}=-\frac{\mathrm{i}\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)$$

2. 自旋为$\frac{\hbar}{2}$的费米子满足狄拉克方程

$$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=(-\mathrm{i}\hbar c\boldsymbol{\alpha}\cdot\nabla+\beta mc^2+V(\boldsymbol{r},t))\psi$$

如果是定态问题，狄拉克方程是

$$\psi_{p_z,\lambda,\sigma} = N_\lambda \begin{pmatrix} \varphi_\sigma \\ \dfrac{c\sigma_z p}{mc^2 + \lambda E_p}\varphi_0 \end{pmatrix} \exp\left[\frac{\mathrm{i}}{\hbar}(p_z z - \lambda E_p t)\right], \begin{pmatrix} \lambda = \pm 1 \\ \sigma = \pm 1 \end{pmatrix}$$

σ 的正、负表示正负能量，σ 的正、负表示正、负涡度。

4. 辏力场狄拉克方程的解是

$$\psi = \begin{pmatrix} g(r) y_{jl_A}^{m_j} \\ \mathrm{i} f(r) y_{jl_B}^{m_j} \end{pmatrix}$$

$g(r)$ 和 $f(r)$ 满足

$$-c\hbar\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}r} - \frac{(1-\kappa)\hbar c}{r}f = (E - V - mc^2)g$$

$$c\hbar\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}r} + \frac{(1-\kappa)\hbar c}{r}g = (E - V + mc^2)f$$

$$\kappa = \pm\left(j + \frac{1}{2}\right)$$

如果是库仑场，狄拉克粒子的本征能量是

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \dfrac{Z^2\alpha^2}{\left(n' + \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}\right)^2}}}, \quad n' = n - |\kappa|$$

5. 由于负能级的正电子的激发，狄拉克粒子可以穿透无限高的半壁势垒。

6. 为描述夸克禁闭，MIT 口袋模型是个夸克处在最低能级，在口袋表面法线方向的夸克流为零的模型。MIT 口袋模型的能级是 $E_{n\kappa} = \dfrac{\omega_{n\kappa}}{R}$，波函数是

$$\psi_{n,\kappa=-1}^{m_j} = \frac{N_{n,-1}}{\sqrt{4\pi}} \begin{pmatrix} j_0\left(\dfrac{\omega r}{R}\right) y_{-1}^{m_j} \\ -\mathrm{i} j_1\left(\dfrac{\omega r}{R}\right) y_1^{m_j} \end{pmatrix}$$

7. 无质量的狄拉克方程具有手征不变性。质量项的出现将引起手征对称破缺。

习　　题

10.1. 考虑一维狄拉克方程$\mathrm{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi, H=c\alpha\left(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)+\beta mc^2+V(z)$，

$$\alpha=\begin{pmatrix}0 & \sigma_3\\ \sigma_3 & 0\end{pmatrix}, \beta=\begin{pmatrix}I & 0\\ 0 & -I\end{pmatrix}$$

(i) 证明 $\sigma=\begin{pmatrix}\sigma_3 & 0\\ 0 & \sigma_3\end{pmatrix}$ 与 H 对易；

(ii) 将这个一维的狄拉克方程写成两个耦合的一阶偏微分方程。

10.2. 证明γ矩阵满足下述等式：

(i)$[\gamma_5,\sigma^{\mu\nu}]=0$

(ii)$\gamma_5\gamma^0\gamma=\sum$　　其中$\sum^i\equiv\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\sigma^{jk}$

(iii)$\mathrm{tr}(\gamma^\mu\gamma^\nu)=4g^{\mu\nu}$

(iv)$\mathrm{tr}(\gamma^\mu\gamma^\nu\nu^5)=0$

(v)$\mathrm{tr}(\gamma^\mu\gamma^\nu\gamma^\rho\gamma^\sigma)=4(g^{\mu\nu}g^{\rho\sigma}-g^{\mu\rho}g^{\nu\sigma}+g^{\mu\sigma}g^{\nu\rho})$

10.3. 求一维方势阱$V(x)=\begin{cases}-V_0, & -a/2\leqslant x\leqslant a/2\\ 0, & \text{其它}\end{cases}$下狄拉克方程的解。

10.4. 求在球形方势阱$V(r)=\begin{cases}-V_0 & r\leqslant R_0\\ 0 & r>R_0\end{cases}$下决定$s_{1/2}$态和$p_{1/2}$态的能级的方程式。

10.5. 如果一个狄拉克粒子在库仑势和$\frac{1}{r}$的标量势作用下，相应的定态狄拉克方程是

$$[c\,\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{p}+\beta(mc^2+V_2(r))-(E-V_1(r))]\psi(\boldsymbol{r})=0$$

其中$V_1(r)=-\frac{\hbar c\alpha'}{r}, V_2(r)=-\frac{\hbar c\alpha''}{r}$，求能量的本征值。

10.6. 讨论在胡尔森(Hulthen)势$U(r)=-U_0\frac{\mathrm{e}^{-r/a}}{1-\mathrm{e}^{-r/a}}$下，分别满足克莱因-高登方程和狄拉克方程的相对论粒子的解。

(参阅：F. Dominguez-Adame, Phys. Lett. A **136**(1989)175，胡嗣柱，苏汝铿，物理学报**40**(1991)1201)。

10.7. 求具有线性标量禁闭势的狄拉克粒子，在均匀外电场下狄拉克方程的准确解。

（参阅：R. K. Su and Y. Zhang, Jour. Phys. A **17**(1984)851）。

10.8. 对于同时具有标量禁闭势 $\phi(r)$ 和矢量势 $V(r)$ 的定态狄拉克方程，$(c = \hbar = 1)$

$$[\alpha \cdot p + \beta(M + \phi)]\psi = (E - V)\psi$$

若 $V(r) = \phi(r)$，求：

(i) 这时是否有夸克禁闭解？

(ii) 若 $V(r) = \phi(r) = ar^2 (a > 0)$，证明你对(i)的结论。

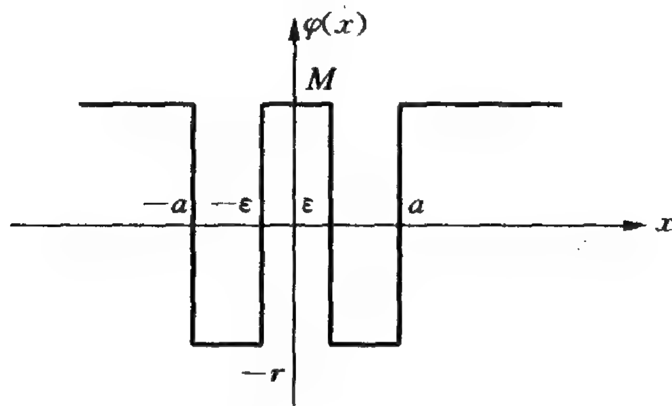
(iii) 若 $V(r) = \phi(r) = rb (b > 0)$，证明你对(i)的结论。

（参阅：R. K. Su and Z. Q. Ma, Jour. of Phys. A **19**(1986)1739）.

10.9. 假定一维狄拉克方程

$$[\alpha p + \beta\phi(x)]\psi = E\psi$$

的标量势 $\phi(x)$ 为图所示：



题 10.9 的图

$$\begin{aligned}\theta(x) = &\ \mu\theta(-a-x) + \mu\theta(x+a)\theta(-x-\varepsilon) \\ &+ \mu\theta(x+\varepsilon)\theta(-x+\varepsilon) - \mu\theta(x-\varepsilon)\theta(-x+a) \\ &+ \mu\theta(x-a)\end{aligned}$$

$\theta(x)$ 是阶梯函数，求：

(i) 决定能谱的方程式，

(ii) 讨论 $\mu \to \infty, \varepsilon \to 0$ 的极限情况，证明这个时候具有 $E = 0$ 的零模解。

(iii) 证明这时有分数费米荷。

（参阅：R. K. Su, Z. Y. Yang and T. Chen, Jour. of Phys.

A **21**(1988)*L*593).

10.10. 介观物理中的Landauer公式表明，电阻可以通过透射系数表示。计算一维方势垒 $V(z)=\begin{cases}V & 0\leqslant z\leqslant a\\ a & \text{其他}\end{cases}$ 狄拉克粒子的透射系数，并讨论共振透射的条件。

（参阅：R. K. Su，G. G. Siu and X. Chou，Jour. of Phys. A **26** (1993)1001).

* 第十一章　量子力学和隐变数理论

量子力学，是20世纪初人们的视野深入到原子世界的产物。量子力学是处理尺度为10^{-8}cm的客体的最有力的工具。从量子力学基本原理出发给出的许多结论，都和微观领域的实验结果相符合。但是，对于量子力学的理论基础及其物理解释，特别是，在量子力学背后，是否还有更深刻的新的理论机制？它是否是完备的理论？我们能否建立一种新的不同于量子力学现有形式的理论，量子力学只是它在一定条件下的近似等等，涉及量子力学基础的所有这些问题，几十年来一直牵动着许多杰出的物理学家的心。它既是物理学的基础，也是物理学的前哨。

实际上，量子力学从本世纪20年代诞生之日起，各种不同观点，各种不同学派之间的争论就一直未曾间断。尤其是，在争论中所涉及的范围之广，辩论程度之深，各派代表人物在物理学界中地位之高，在物理学史上几乎是独一无二的。今天，虽已公认量子力学确实反映了微观客体运动的根本规律，但是对量子力学的物理解释，包括对波粒二象性的理解；波函数的统计解释；不确定性原理；并协原理；量子力学描述的是单个粒子的运动规律，还是由大量单粒子体系组成的纯粹系综的规律；在测量过程中是否存在仪器对客体之间的不可控制的相互作用；在量子力学中的因果性和机遇等等问题，除了作为主流和代表的哥本哈根学派的各种解释之外，还是诸子百家，众说纷纭。而且许多争辩的论题仍然有待于通过进一步实验作最后的判别。但最近几年，或许可以说，对于量子力学的完备性问题，特别是对于是否有可能存在定域性的决定论性的隐变数理论的问题，在实验上已经有了一个明确的回答。这是个重大的进展。本章将对这些问题做些简要的介绍。

量子力学的许多争论问题，实际上已超出了物理学的范畴，牵

涉到哲学领域。在纪念爱因斯坦六十大寿时出版的文集中，就收集了哥本哈根学派代表人物对爱因斯坦观点的异议及爱因斯坦本人"对批评的回答"。近年来，国内外也就这方面的某些问题开展辩论。用辩证唯物主义去分析研究这些问题，仍然具有重大的理论和实际价值*

§11.1 爱因斯坦-潘多尔斯基-罗森佯谬

在量子力学中，波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 是否已经完备地描述了微观客体的运动状态，这一直是个争论不休的老问题。而对这些问题反对得最激烈的，却竟然是量子论和量子力学的主要奠基人，如爱因斯坦、德布罗意、薛定谔等人。在前后三届索尔维会议上，以玻尔、海森堡等人为代表的哥本哈根学派，与爱因斯坦等人展开了激烈的论战。

1930 年以前，爱因斯坦和玻尔的论战主要是针对不确定性原理和互补原理。按量子力学，波函数统计解释带来的第一个直接推论是：不确定性原理。粒子坐标的不确定度和相应的动量的不确定度满足

$$\Delta x \Delta p_x \geqslant \hbar/2 \tag{11.1.1}$$

粒子不可能同时具有确定的位置和相应的确定的动量。在 §3.6 中曾指出，测不准关系这个译名实际上并不确切，因为这并不是由于测量的不精确或者仪器的误差而引起的，它是波函数统计解释带来的必然推论。它反映了微观客体的客观规律。无论测量与否，(11.1.1) 式总成立。正因为(11.1.1) 式成立，所以坐标及其相应的动量、时间及其相应的能量等共轭量才不能精确测量。在 §3.6 中我们已经证实：不确定性原理既可以通过一些理想的实验说明，

---

* 作者特别推荐对国内关于量子力学哲学问题的争论有兴趣的读者阅读：何祚庥："对于'现代物理学与认识的主体论'的讨论的一个'评述'"一文及所引文献。(载赵光武主编：现代科学的哲学探索，北京大学出版社，1993 年，第 52 页)

更可以通过数学推导，从玻恩的统计解释出发严格推出。

几乎和海森堡提出测不准关系的同时，玻尔提出了互补原理，亦称并协原理。这个原理表述为：在量子力学里，一些经典概念的应用不可避免地将排除另一些经典概念的应用，而这另一些经典概念在另一些条件下又是描述现象所必不可少的，必须而且只须把所有这些既互相排斥，又互相补充的概念汇集起来，才能够而且也必定能够对现象作出详尽无遗的描述。比方说，波动和粒子的概念，就是既互斥又互补的概念：一方面，它在同一测量中并不同时出现，是互相排斥的概念，另一方面，要详尽地描述光和其他微观客体，要解释它的各种微观现象和实验事实，这两种概念又是必不可少的，缺掉哪一个都不行，它们又是互补的概念。同样，坐标和相应的动量，时间和相应的能量，也都是互补的概念。

应该说，互补原理与其说是对微观世界的物理上的描述，毋宁说是一种哲学上的概括。严格说来，它不是一种物理原理，而是一个哲学命题。为了用象征性的方法来描述互补性，玻尔曾选择中文中的“阴”和“阳”，来表示它们既互斥又互补。这种互补的哲学思想，二千多年前我国古代哲学家公孙龙也提出过。在“离坚白”命题中，他写道：“视不得其所坚，而得其所白者，无坚也。抚不得其所白，而得其所坚者，无白也。”分别作“视”和“抚”两种不同的“测量”，得出的是客体互相排斥的两种不同的属性：“白”和“坚”。它们虽然互斥，但却又是互补的。要完全地描述客体的性质，缺了“白”，就不知它的颜色；缺了“坚”，就不知它的硬度，描述都变得不完全了。因此，或许可以认为：不确定性原理是统计性的微观理论的必然的物理推论，互补原理则是它的哲学概括。当然，这种哲学概括是否恰当、正确，有待于进一步研究和讨论。

为了非难不确定性原理，爱因斯坦设计了各种假想的实验，比如理想的光子箱实验等，企图从逻辑上证明量子力学是一种不自洽的理论，或者企图找出量子力学和相对论（当时已经被公认）之间的矛盾从而打倒量子力学。但结果这些假想实验都被玻尔和哥本哈根学派一一驳倒。关键的问题在于：量子力学和传统的经典观

念相距太远。在经典力学中，物理学家们已经习惯于那种准确预言一切事物的思想，即使目前尚不能严格推断出物体今后的状态，即坐标和动量，也只是因为数学工具不足，而不是在物理上存在着一些不能闯入的“禁地”。但是量子力学却迫使人们把这些过去认为天经地义的金科玉律，全都推翻或者抛弃，而代之以预言今后各种事件发生的几率。一般说来，如果最好的实验也无法准确预言将会发生什么事情，而只能预言这些事情发生的可能性即几率，这似乎不符合我们早期企图了解自然的理想，不符合那种早已习惯的机械决定论。在量子力学里，因果性只表现为一种机遇，只在带权平均值的意义下才能讨论一切，而统计解释正是给出了这种“权”。$|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 就是权重。

微观世界真的是被几率、统计所管辖，真是被一个“掷骰子的神”所控制的吗？在统计解释，或者说，在量子力学的背后，是否还有更深刻的规律？如果有，又怎么探求呢？波粒二象性的解释是否只是权宜之计，实际上它只反映了我们对微观世界了解的偏颇，还是我们就应该只满足于这种解释？所有这些问题的争论，一直持续到今天。不少物理学家试图提出一些新的理论以代替波粒二象性和波函数统计解释。例如薛定谔希望用波动力学统一一切，希望在理论体系中只有波动而无粒子。德布罗意则提出导波理论。他认为 ψ 不是几率波，而是物理空间真实的场。粒子永远有确定的位置和动量。他曾假定 ψ 描写的一种粒子和场之间的耦合，并据此解释干涉、衍射现象，并称之为导波。可惜这些理论都没有成功。爱因斯坦则更是公开声明，“我不相信掷骰子的神”，他反对哥本哈根学派的“绥靖哲学”。

1. 量子力学的描述完备吗？

三十年代以后，直到爱因斯坦去世，在量子力学的根本问题上，爱因斯坦不断挑起新的争论。辩论的主题主要是：量子力学的描述完备吗？这些争论以及解决这些争论的新尝试，开辟了隐变数理论的新领域。

按照哥本哈根学派的意见，波函数 $\psi(\boldsymbol{r},t)$ 已经完备地描述了

微观客体的运动状态。因为 $|\psi(\boldsymbol{r},t)|^2$ 代表 t 时刻，粒子出现在 $\boldsymbol{r}$ 处的几率密度。有了几率，就可以用统计平均的方法，算出各种可观测量的平均值，并和实验结果相比较。但是，能认为 ψ 已经穷尽了人们对微观客体的认识吗？首先，波函数给出的只是可观测量的平均值，就如同在统计物理中知道统计分布后就可以算出各种热力学量一样。但是，众所周知，在统计物理中，知道热力学量只能决定体系的宏观运动状态，不能决定体系的微观运动状态。体系中的每个粒子，仍然遵循不同于统计规律的力学运动规律。这说明，统计解释不是最终完备的。其次，由 ψ 定义的态并非对所有量子力学中的可观测量都是无弥散的(dispersion-free)：即对于 ψ，总可找到一个可观测量 A，使 A 对 ψ 的平均值的平方 $\langle A\rangle^2$ 不等于 A^2 的平均值 $\langle A^2\rangle$。

$$\langle A\rangle^2 \neq \langle A^2\rangle$$

从而使 A 在态 ψ 中无确定值。人们不禁要问：这种不确定性是否因为用波函数 ψ 对微观客体的描述不完备所致？第三，在量子力学中粒子没有确定的轨道，ψ 通常把粒子描写为可能存在于空间的某一区域，而不是在一点，只有 ψ 刚好是 $\delta(x-x')$ 时例外。但一般而言，实验观测后得到的粒子总有确定的位置，例如，在感光屏上观测到的粒子总是落在光屏中的一点上。而观测到的粒子，不论用任何计数器或最敏感的装置，观测到的总是一整个粒子，而不是半个或者几分之几个粒子。因此几率描述好像只适用于测量前的预言，而不是测量后的结果。所有这一切，都有理由使人怀疑，量子力学虽然正确，但它可能仅仅是描述实验结果的一组规则，而不是一个最终完备的理论。

直到 1972 年，量子力学的奠基人之一狄拉克还提出："在我看来，很显然，我们还没有量子力学的基本定律 …… 非常可能，从现在的量子力学到将来的相对论性量子力学的修改，会像从玻尔轨道理论到目前的量子力学的那种修改一样激烈。当我们作出这样的修改之后，用统计计算对理论所作的物理解释的观念可能会被

彻底地修改。”* 狄拉克的说法,代表了一些物理学家的态度。

2. 爱因斯坦-潘多尔斯基-罗森(EPR)佯谬

对量子力学完备性的一次影响最为深远的质疑来自爱因斯坦和他的合作者潘多尔斯基和罗森。1935年,爱因斯坦和潘多尔斯基,罗森(Einstein-Podolsky-Rosen)一起,发表了题为“能认为量子力学对物理实在的描述是完备的吗?”的论文,提出了用他们三个人名字命名的EPR佯谬。

要辩论量子力学是否完备,首先应该回答,什么样的理论才算是完备的。EPR提出,完备性的条件是物理实在的每一要素都必须在这物理理论中有它的对应部分。于是,问题就归结为:什么是物理实在的要素?为此,他们提出下述三个假定:

(1) 量子力学中对两个可在空间中分开的粒子的观测所作的预言是正确的。

(2) 在自然界中存在不依赖于感觉,测量的物理实在的要素。如果不以任何方式干扰物理体系,而且能精确地,即以几率为一地预言某一物理量的值,就存在某一物理实在的要素与该物理量相对应,进一步,如果任何客观存在的物理实在要素,都能在一套统一的理论中找到它的对应部分,这套理论就是完备的。

(3) 按狭义相对论,自然界中的一切信息的传播速度不能超过光速。自然界中不存在超距作用。这第三个假定通常称为定域性。

在这三个假定的基础上,EPR提出了一个完全按照量子力学理论自身的逻辑,来论定量子力学的描述不完备的证明。

在量子力学中已经证明,若A和B两个物理量对应的算符不对易,在$\hat{A}$的本征态中测A,有几率为1的确定值,具有物理实在性,但在同一个态中测B,B的值不确定,不具有物理实在性。因此,当对应于两个物理量的算符不对易时,只有两种可能:一是这

---

* P. A. M. Dirac, The Development of Quantum Mechanics, Acc. Naz. Lincei, Roma, (1974)56

两个物理量，例如坐标和动量，不能同时是实在的；二是波函数提供的关于实在的量子力学的描述是不完备的。当然，很难想象坐标和动量都不是客观存在的物理实在，因而，按照 EPR 的观念，比较合理的答案是波函数对状态的描述不完备。

为进一步阐明波函数 ψ 对物理实在的描述不完备，EPR 提出了一个著名的论证。假定有两个体系 Ⅰ 和 Ⅱ，在时刻 $t=0$ 之前，它们的状态是已知的。在时刻 $t=0$ 到 $t=T$ 之间，它们两者发生相互作用。在时间 $t>T$ 以后，两个体系之间不再有任何相互作用。假定体系 Ⅰ 和 Ⅱ 合成的总体系的状态用波函数 Ψ 描述。由于在 $t=0$ 时，体系 Ⅰ 和体系 Ⅱ 的状态已知，即 $\Psi(t=0)$ 已知，按量子力学，可由薛定谔方程算出以后任何时刻的波函数 $\Psi(t)$，包括 $t>T$ 时的波函数。由于在 $t>T$ 时，两个体系之间无相互作用，因此体系的总波函数 $\Psi(x_1,x_2)$ 总可表示为两个体系的波函数的连乘。设 $a_1,a_2,\cdots\cdots$ 是属于体系 Ⅰ 的某一物理量 A 的本征值，而 $u_1(x_1),u_2(x_1),\cdots$ 是所对应的本征函数，x_1 是体系 Ⅰ 的变量。现在在 $t>T$ 的某时刻，对体系 Ⅰ 测量物理量 A。按量子力学，这相当于把 $\Psi(x_1,x_2)$ 按算符 A 的本征函数系 $\{u_n(x_1)\}$ 展开，得

$$\Psi(x_1,x_2)=\sum_{n=1}^{\infty}\psi_n(x_2)u_n(x_1) \tag{5}$$

这里 $\psi_n(x_2)$ 是级数展开式中第 n 项的系数。现在假定物理量 A 已被测量，并已知它具有值 a_k。于是可以断言，体系 Ⅰ 处于算符 $\hat{A}$ 的第 k 个本征态 $u_k(x_1)$，而体系 Ⅱ 处于 $\psi_k(x_2)$ 所描述的状态。

同样，对体系 Ⅰ 也可以测量另一个物理量 B。设 $\hat{B}$ 的本征函数系是 $\{v_r(x_1)\}$。则同理。测量 B 后得

$$\Psi(x_1,x_2)=\sum_{r=1}^{\infty}\varphi_r(x_2)v_r(x_1) \tag{6}$$

若测出的结果为 b_s，b_s 是相应于本征函数 $v_s(x_1)$ 的本征值，则同样

可断言，体系 Ⅰ 处在算符 $\hat{B}$ 的第 s 个本征态 $v_s(x_1)$，而体系 Ⅱ 处在 $\varphi_s(x_2)$ 所描述的状态。

于是得出结论，对体系 Ⅰ 作两种不同的测量；将使得体系 Ⅱ 处在由两个不同的波函数所描述的不同状态。但按假定，在 $t > T$ 时，体系 Ⅰ 和 Ⅱ 之间无相互作用，那么，按照常理，对体系 Ⅰ 无论作什么事，其结果都不应使体系 Ⅱ 发生任何实在的变化。但量子力学的结果却恰恰相反。对两个毫无联系，互不相关的体系中的一个作不同的测量，将影响另一个。如果体系 Ⅱ 是个客观存在的物理实在，将视对与它毫不相干的体系 Ⅰ 的不同观测，而使它出现甚至可以完全不同的面貌，出现不同的物理状态。特别是，如果对体系 Ⅰ 所测量的物理量 A 和 B 选得恰当，甚至可以使体系 Ⅱ 的两个相应的波函数 $\psi_k(x_2)$ 和 $\varphi_s(x_2)$ 分别是两个不可对易的算符 $\hat{P}$ 和 $\hat{Q}$ 的本征态，且相应的本征值是 p_k 和 q_s。于是，在对体系 Ⅱ 没有任何干扰的情况下，通过对体系 Ⅰ 测量 A 和 B，就能确定地预知体系 Ⅱ 量 P 的值（即 p_k）或量 Q 的值（即 q_s）。而按照 EPR 关于实在的判据，必须认为在第一种情况下，量 P 是一个实在的要素；在第二种情况下，量 Q 是一个实在的要素，但波函数 ψ_k 和 φ_s 两者都属于同一物理实在。因此这就违背了 EPR 的第二个假定。特别是，这时的体系 Ⅰ 和 Ⅱ 可以相距任意远，因为它们之间并无相互作用。于是我们总可令 Ⅰ 和 Ⅱ 相距得这样远，以致使得在对 Ⅰ 测量过程的信号，依靠光速不可能传到 Ⅱ，因此对 Ⅱ 的任何影响都直接违背狭义相对论。我们似乎完全没有理由断言体系 Ⅱ 的状态。但是，量子力学告诉我们，确实可以断言 Ⅱ 的状态，这就是爱因斯坦 - 潘多尔斯基 - 罗森提出的 EPR 佯谬。

于是，这好像只能逼使我们，认为量子力学对微观客体的描述不完备。既然描述不完备，就意味着在量子力学后面可能还有更深刻的理论，量子力学只是这种更深刻的理论在某种特殊条件下的表述。这种更深刻的理论一般需要引入比量子力学中的可观测量更基本的新“变数”，所以统称为“隐变数”理论。

3. 玻尔的评击

为捍卫量子力学哥本哈根的传统解释，玻尔经过深思熟虑之后，也发表论文，对EPR佯谬进行评击。他希望从EPR的论证中找漏洞，“以子之矛，攻子之盾”。

玻尔认为：爱因斯坦等人对EPR佯谬本身的论证十分含混。他们的证明本身就违背了他们自己所作的假定(1)。

首先，爱因斯坦假定(2)中的所谓“能精确地即以几率为1地预言”到底是什么含义？按量子力学，仪器对客体有相互作用，只当为决定某一物理量的实验装置已经选定后，人们才能谈论预言这个量的值。离开了观测，离开了仪器，观测结果就毫无确定性可言。要“准确地预言”是什么，就得知道是用什么观测仪器。但在EPR的整个论证中未涉及所用的仪器。不谈对体系Ⅰ观测不同物理量的装置，所谓精确预言就毫无价值。

第二，爱因斯坦假定(2)中的所谓“不以任何方式干扰物理体系”实际上也并不贴切。按照量子力学，体系Ⅰ和Ⅱ之间虽然无相互作用，但并不能了解为由此就不受任何干扰。因为它们还必须受观测者对体系Ⅰ和Ⅱ所作的实验安排的干扰、实验意图和实验手续的干扰。观测者对Ⅰ测量物理量 A 而不是 B，也不是其他的物理量，这本身就是一种干扰，这种干扰是绝对无法排除的，也不是用在通常意义下的体系Ⅰ和Ⅱ之间的相互作用所能概括的。这种干扰，不单要干扰体系Ⅰ，还要影响体系Ⅱ。玻尔认为，在微观领域内，可观测的物理量本身，或者说“物理要素”，都离不开测量装置。“实在”一词，只有在测量手续、实验安排等都完全给定的意义下，才能在量子力学中毫不含糊地使用。因此，爱因斯坦的假定(2)本身就违反了他的假定(1)。

深入评论爱因斯坦和玻尔的争论，不仅是个物理问题，而且涉及一系列非常根本的哲学观念。比方认识论、主体和客体的关系和区分、人择原理等等，因此对量子力学根本问题的争论历数十年而不衰，无论在国外还是在国内，都还存在截然不同的观点。但限于本书的宗旨和篇幅，我们不拟涉及哲学问题，而只希望讨论它的物

理观念和由此引伸出来的各种理论。

但是，应该指出，即使在今天，如何在物理上真正解决 EPR 佯谬，给出令所有人都信服的答案，仍然有待于作深入细致的研究。但可以肯定，这个问题的解决一定可以对量子力学测量过程的理解带来新的突破。

§11.2 冯·诺曼定理，格里森定理和隐变数理论

其实，早在爱因斯坦以前，就有不少人怀疑过量子力学背后是否还有新的理论。遗憾的是，在爱因斯坦等人提出 EPR 佯谬之前三年的 1932 年，冯·诺曼(von Neumann) 从数学上证明了一个定理。这个以他的名字命名的冯·诺曼定理，似乎堵死了一切搜寻比量子力学更根本的隐变数理论的出路。

取 O 为某一可观测量的集合，假定在某一个维度 d 大于 $1(d>1)$ 的希尔伯特(Hilbert) 空间 H 中，每一个厄米算符均和集合 O 中的某一可观测量对应，记某一在集合 O 中的可观测量所对应的算符为 $\hat{A}$，$\hat{A}$ 的平均值是$\langle A\rangle$。假定平均值满足以下条件：

(i) $\langle 1\rangle = 1$；

(ii) 对每个实数 C，有$\langle CA\rangle = C\langle A\rangle$；

(iii) 若 A 非负，则其对应的平均值$\langle A\rangle \geqslant 0$；

(iv) 若 $A,B,C\cdots$ 是任意在集合 O 中的可观测量，则总有一个可观测量 $A+B+C+\cdots$，使得$\langle A+B+C+\cdots\rangle = \langle A\rangle + \langle B\rangle + \langle C\rangle + \cdots$。

在这四个条件下，冯·诺曼证明，在 H 中必存在某一厄米算符 $\hat{D}$，使得$\langle D^2\rangle \neq \langle D\rangle^2$。也就是说，总有某个可观测量 $\hat{D}$，在以平均值定义的态中它的取值是不确定的，其涨落不为零，无精确值。以平均值定义的态 并不是对所有可观测量都是无弥散的。如果这个定理正确，就意味着，不存在一个所有观测量都同时有精确值的态。

也就是说，并非所有物理实在都可能同时要求它们有精确值，不确定性原理总存在，这是必然的。爱因斯坦等人的假定(2)要求所有物理实在出现几率为1，是个过分苛刻的要求。我们只能满足于$\langle \Delta D^2 \rangle \neq 0$的描述，你认为它完备也好，不完备也好，反正只能到此为止了。任何进一步探索什么新的隐变数的理论的尝试，都只能是徒劳无功的。

仔细观察一下这四个假设，其实和量子力学态叠加原理的要求如出一辙。因此可以怀疑，这是否只是一种循环逻辑，我们已经通过态叠加原理必然成立的假定，暗含着量子力学必然正确的结论。既然引入了量子力学的前提，当然只能得出不确定性原理成立的必然结论。量子力学体系本身是封闭的，逻辑上是完善的。早在30年代，爱因斯坦就对这些问题有所怀疑，因此才有勇气提出了EPR佯谬。但当时他并未能提出确切的论证。直到50年代，通过玻姆(Bohm)，贝尔(Bell)等人的努力，才将这个问题搞清楚了。冯·诺曼定理在数学上是严谨的，无可非议。但在物理上却是含混不清的，多年来把它看成量子力学完备性的证明只是一种误解。关键在于假设(iv)。若$\hat{A}$和$\hat{B}$不对易，按量子力学，A，B不能同时精确测量。因此测量$A+B$的实验装置、手续，完全不同于测量A，也不同于测量B的实验装置和手续。这里涉及完全不同的三种实验安排，而且这些安排可能是互相排斥的。对$A+B$的测量，我们完全不能预先假定关于A或B的值的任何信息。因此，严格说来，当A和B不对易时，假设(iv)中的$\langle A+B\rangle = \langle A\rangle + \langle B\rangle$等式两边的实验条件，实验手续完全不同。量子力学中的态叠加原理，或者说，冯·诺曼的假设(iv)，本身仅仅是对量子态所作的一种特殊规定。如果存在隐变数，完全没有理由先验地认为，由隐变数决定的隐变态也和量子态一样满足假设(iv)。冯·诺曼定理要证明量子力学完备，但它的前提已经假定了平均值的性质只能按量子力学所规定的条件(iv)去安排。既然已“划地为牢”，当然跳不出如来佛的五指掌。冯·诺曼定理并不能排除隐变数理论，也不足以论证量子力学的完备性。

事实上，并非所有物理学家都同意玻尔对 EPR 佯谬的反击和冯·诺曼定理的。1952 年，玻姆通过一个假想实验把 EPR 佯谬表述得更明朗化。讨论一个由两个自旋为 1/2 的费米子组成的体系。只考察它们的自旋态。假定它们组成总自旋为零的单态

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_n^+(1)\chi_n^-(2) - \chi_n^-(1)\chi_n^+(2)] \quad (11.2.1)$$

式中 $\chi_n^\pm$ 是自旋在 $\boldsymbol{n}$ 方向投影算符 $\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}$ 的本征值分别为 ± 1 的本征函数（选 $\hbar/2$ 为单位），即

$$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{n}u_n^\pm(1) = \pm u_n^\pm(1) \quad (11.2.2)$$

括号中的数字表示是第几个粒子。现在测量第一个粒子的自旋，若测出的自旋的 $\boldsymbol{n}$ 分量朝上，则由式(11.2.1)可断言，第二个粒子的自旋的 $\boldsymbol{n}$ 分量必然朝下。这时第一个和第二个粒子之间当然完全没有相互作用，和测量干扰也没有关系，但却可以完全精确地预言第二个粒子的状态。按 EPR 的论断，量子力学的描述只能是不完备的。

如果断言量子力学不完备，自然应该问，能否建立描述微观世界的完备的理论？这就要引入新的隐变数。玻姆提出一个隐变数模型。考虑一个在势场中运动的粒子，取波函数 $\psi = Re^{iS}$，在认定粒子在任何时刻都有确定的位置 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\hbar\nabla S$ 的前提下，玻姆证明，这时在粒子的运动方程中将出现一个新的量子势 $U = \hbar^2\nabla^2R/2mR$，由于 U 只决定于波函数的振幅 R 而与波函数的位相 S 无关，因而实际上能测量的只是波函数的振幅 R，这和量子力学的结论相符。粒子的位置 $\boldsymbol{r}$ 和动量 $\hbar\nabla S$ 都不能直接测量，它们实际上就是隐变数。粒子运动方程就是包含新的量子势 U 在内的牛顿方程。玻姆理论可以给出和量子力学相同的预言，因为方程中仅涉及 R。但玻姆理论不带来任何新的结果，它的意义仅在于使量子理论满足经典力学中习惯的决定论的特征。特别是，它只能描述不存在测量干扰时粒子的运动，而不能描述测量干扰的过程。他把测量干扰归结为量子势的瞬时超距作用，这当然是十分牵强附会的。

为了改进玻姆的理论，也有人提出波函数 Ψ 所描述的是流体介质的平均和慢变的态，它并未考虑介质中的涨落。要描述这种涨落，需要引入新的隐变数。遗憾的是，引入这种涨落以后的理论，已经 完全丧失了玻姆理论希望维持的经典决定论的特征，实际上已经违背了玻姆的原意。而且即使如此，仍然提不出什么新的不同于量子力学的预言，更谈不上从实验上予以验证了。

玻姆理论是决定论式的隐变数理论。继玻姆之后，又提出了许多其他各种形式的隐变数理论。比较著名的有：德布罗意的双重解理论。他认为量子力学的方程中允许两类解，一类是只有统计意义的连续的解 $\psi = Re^{iS}$，与寻常量子力学很相似；另一类是有奇点的解 u，这类带奇点的解其实就是隐变量，而奇点就是粒子，u 满足新引入的非线性方程式。德布罗意还企图用 u 波和奇区的反作用来解释玻姆理论中所引入的量子势，以便把玻姆理论作为他的理论的特例。但他的理论有许多困难。这逼使他在 1963 年，在他的理论中又引入无规的成分。但即使如此，对于多粒子体系，它仍然存在许多难以克服的困难。

另一种是 1966 年提出的玻姆 - 玻布(Bohm-Bob) 理论，它比双重解理论更有吸引力。他们认为，在希尔伯特空间的对偶空间中存在一个对偶矢量(dual vector) $<\lambda_i)$。在希耳伯特空间和其对偶空间中分别有

$$|\psi> = \sum_n a_n |A_n> \quad , \quad \sum_i |a_i|^2 = 1$$

$$<\lambda| = \sum_k \lambda_k < A_k| \quad , \quad \sum_i |\lambda_i|^2 = 1$$

他们假定，在平衡时 $\langle\lambda|$ 具有高斯分布的形式，λ_k 其实就是隐变数。他们还将薛定谔方程扩展为

$$i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar B(\boldsymbol{r},t) + H\psi \tag{9}$$

$B(\boldsymbol{r},t)$ 是非线性项，不作测量时此项为零。作测量时，$B(\boldsymbol{r},t)$ 由测

量对客体和环境的作用而定，满足

$$\mathrm{i}\hbar B(\boldsymbol{r},t)=\gamma\sum_i a_i\cdot\phi_i\frac{\mathrm{d}a_i}{\mathrm{d}t} \tag{10}$$

其中γ与客体和仪器之间的相互作用强度有关，ϕ_i是新引入的势，与隐变量有关。这样，它们就通过客体、环境和隐变量之间的关系规定了新引入的非线性项的形式。这种理论的好处在于能比较具体地研究测量过程中量子态和隐变态之间的关系，初步解决了一般隐变数理论中很少能具体讨论的测量过程的具体影响等问题，因而它比双重解理论更受重视。

除此之外，也发展了许多机遇式的隐变数理论，有人认为，粒子的运动过程是个稳定的马尔柯夫过程，企图从马尔柯夫链的稳定分布给出薛定谔方程的定态解；也有人认为，粒子的分布满足福克-普朗克方程，并据此建立量子力学。当然，在马尔柯夫链和福克-普朗克方程中都引入了隐变量。应该说，许多问题尚在探讨中。

从50年代到80年代提出的隐变数理论，前后不下几十种，有决定论式的，也有机遇式的；有定域的，也有非定域的；有使用与测量有关的隐变数的，也有使用与测量无关的隐变数的；有与周围环境有关，与测量的前后安排有关的，也有与周围环境无关，与测量的次序无关的，诸如此类的隐变数理论，层出不穷，不一而足。但不管是什么隐变数理论，总有一些共性。首先，隐变数本身就是因为波函数ψ对微观客体描述的不完备而补充进来的一些新变数，引进这些隐变数的目的，就是希望将在量子力学中不能对某些观测结果作精确预言的事实归结为还不能精确地知道这些隐变数。而一旦这些隐变数决定后，就能精确地给出任何可观测量。因此，不管是哪一种隐变数理论，总要解决下述问题；总有下面一些步骤：

(1) 引入隐变数$\{\lambda_n\}$，$(n=1,2,\cdots)$，规定它们可能取的数值。

(2) 规定各个隐变数出现各种数值的几率分布，特别是回到

平衡时，即回到和量子力学预言相同的状态时的几率分布。

(3) 找出隐变数和测量的关系。一般可分为三大类：一类是隐变数 λ_n 与测量无关，即测量过程不改变 λ_n；第二类是测量将使 λ_n 作决定论式的变化，一般需给出 $\frac{d\lambda_n}{dt}$ 所满足的方程式，第三类是规定 λ_n 随 t 作随机变化，当然，随机变化的规律也要加以规定。

(4) 建立如何由波函数 ψ 和隐变数 λ_n 共同决定的隐变态变为量子态 ψ 的方程式，或反之。

(5) 证实由隐变态给出的结果在一定条件下能回到量子力学给出的结果，因为量子力学有雄厚的实验基础，由量子力学给出的理论结果基本上已受到实验验证。

(6) 希望能预言某些新的与量子力学结果不同的东西，因为只有这样，才能通过新的实验来检查隐变数理论是否正确。一个成功的隐变数理论，不但应该能解释量子力学可以解释的现象，而且能预言更多更新的现象。而这些新的预言是否成立，依赖于实验。不幸的是，迄今为止，能作出新预言的隐变数理论寥寥无几。

除了坚信量子力学的描述并不完备，需要引入隐变数的一派外，也有不少物理学家和数学家坚持认为，量子力学中波函数对状态的描述已经完备。他们企图拓广冯·诺曼定理，证明量子力学已经完备，不可能存在比量子力学更根本的隐变数理论。在这些努力中，1957 年格里森(Gleason) 证明的格里森定理，可算是个中翘楚。

格里森修改了冯·诺曼的第(iv) 个假设和希尔伯特空间维度 d 大于 1 的假定。他证明，若考虑维度 d 大于 2 的希尔伯特空间，并且将假设(iv) 中的算符 $A, B, C\cdots\cdots$ 等限制为在希尔伯特空间中的可对易的厄米算符，则可从数学上严格证明，冯·诺曼的结论仍然成立：不存在所有可观测量在对它们作测量时都无弥散的无弥散态。也就是说，总是可以找到这样的态，在这个态中某些共轭的力学量满足不确定性原理。由于格里森定理讨论的算符是可对易

算符，因此假设(iv)的两端的线性相加的特征似乎不涉及不同的实验安排，从而避免了冯·诺曼定理的不足。于是，格里森的假定好像是可以接受的，而且它的结论也似乎强到足以排除某些在维度 d 大于 2 的希尔伯特空间中的隐变数理论的地步。但事实是否果真如此呢？

可以证明，和冯·诺曼定理一样，格里森定理在数学上也是无可指责的。但在物理上却并非如此。1966 年，贝尔(Bell)仔细地分析了格里森定理。他指出，格里森定理实际上只排除了与周围环境，测量前后安排无关的隐变数理论。事实上，若 A,B,C 为厄米算符，A,B 对易，$[A,\ B]=0$；A,C 对易，$[A,\ C]=0$，但 B,C 仍然可以不对易，$[B,\ C]\neq 0$，这是在有简并存在时常出现的情况。这时，A 和 B 可以同时精确测量；A 和 C 也可以同时精确测量，但由于 B，C 不对易，它们不能同时精确测量，因此，测量物理量 A 和 B 的实验安排、装置等一定和测 A 和 C 的安排、装置不同。一个最明显的例子就是轨道角动量，L^2 与 L_z 对易，$[L^2,\ L_z]=0$，L^2 与 L_x 对易，$[L^2,\ L_x]=0$，但 $[L_x,\ L_z]\neq 0$，L_x 与 L_z 不对易，除非对 Y_{00} 态(实际上是个常数)，一般对其他态测量 L_x 和 L_z，不同时具有精确值。既然 $(A,\ B)$ 和 $(A,\ C)$ 的测量涉及不同的实验安排，原则上就不能把它们归纳在同一个假设(iv)中。但格里森定理却先假定了在测 A 时，$\langle A\rangle$ 总有确定值，而且总是和与 A 同时测量的其他量，到底是 B 还是 C 无关。这当然不见得正确，因为与 A 同时测的是 B 还是 C 涉及不同的实验安排。一般地，一个可观测量的测量结果不仅依赖于体系的状态(如果存在隐变数，也可以依赖于隐变态)，而且依赖于对测量仪器、周围环境、测量手续的完全的描述，也依赖于和该可观测量同时测量的其他可观测量。简而言之，$\langle A\rangle$ 不仅依赖于 A，还依赖于环境和前后安排。因此，格里森定理只排除了那些 A 的平均值 $\langle A\rangle$ 只依赖于 A，与环境、测量手续、前后安排等都无关的隐变数理论。人们还可以建立与环境、前后安排有关的隐变数理论(contextual hidden-variables theory)。

除此之外，也有人企图建立比格里森假定更一般的公理化体

系，用数理逻辑证明：如果一个逻辑体系能容纳隐变数，则一切逻辑命题都是相容的。由于量子力学中关于客体的一些命题，如同时测量坐标及相应的动量；同时测量时间和能量等命题不相容，因此它必然不能容纳隐变数等等。遗憾的是，迄今为止，对这些证明的数学严格性，假设的合理性等等，仍有许多值得怀疑的地方。这些研究和证明，距离成功尚远。

§11.3 贝尔不等式

对于物理学家说来，评价一套新的隐变数理论的正确与否首先在于实验。隐变数理论既然比量子力学多输入了一些隐变数，它自然应该比量子力学输出更多可与实验比较的结果。人们利用这些结果可以判别量子力学是否完备，是否还需要引入新的隐变数。可惜，并非所有已经提出的隐变数理论都能给出新的可由实验验证的结论。目前，只有决定论的定域的隐变数理论可以做到这一点，这就是贝尔(Bell) 证实的贝尔不等式。

讨论玻姆提出的假想实验。令 ψ 是由两个自旋为 1/2 的费米子组成的总自旋为0的单态，如公式(11.2.1)所示。记 A_a 是粒子1沿 $\boldsymbol{a}$ 方向的自旋分量的测量结果，B_b 为粒子2沿 $\boldsymbol{b}$ 方向的分量的测量结果，则按照量子力学，可算出粒子1的自旋沿 $\boldsymbol{a}$ 方向，粒子2的自旋沿 $\boldsymbol{b}$ 的平均值为

$$E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \langle\psi|\sigma_1\cdot\boldsymbol{a}\sigma_2\cdot\boldsymbol{b}|\psi\rangle = -\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} \qquad (11.3.1)$$

故满足

$$E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{a}) = -1 \qquad (11.3.2)$$

另一方面，如果存在隐变数，记由隐变数的全体 $\lambda_n(n=1,2,\cdots)$ 决定的隐变态为 λ，令 Λ 为由 λ 态的集合 $\{\lambda\}$ 决定的空间，这空间不一定是希尔伯特空间，只要求是可在其中作几率测量的即可。空间的分布函数记为 ρ，则有

$$\int_{\Lambda} d\rho = 1 \tag{11.3.3}$$

由于讨论决定论的隐变数理论，因此在态 λ 中测量 $A_a B_b$ 应有确定值 $A_a B_b(\lambda)$。又由于定域性，对所有的方向 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 以及所有属于 Λ 的态 λ，均有

$$A_a B_b(\lambda) = A_a(\lambda) B_b(\lambda) \tag{11.3.4}$$

(11.3.4)式表示，一旦态 λ 决定，且粒子1和2彼此远离后，对1的测量不受2的影响，因此对 A 的测量只依赖于 λ 和方向 $\boldsymbol{a}$；对 B 的测量只依赖于 λ 和方向 $\boldsymbol{b}$，A，B 作为 λ 的函数，变为 A 独立地作为 λ，B 也作为 λ 的函数，这就是定域性。此外，又因粒子1和2的总自旋为0，对粒子1的自旋 $\boldsymbol{a}$ 的分量 $\sigma_1 \cdot \boldsymbol{a}$ 测出的如果是 $+1$，则对另一个粒子2的自旋分量 $\sigma_2 \cdot \boldsymbol{a}$ 测得的结果就必然是 -1。即当 $A_a(\lambda) = -B_a(\lambda)$ 时，$E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{a}) = -1$。最后，按照定义，若隐变态 λ 的几率分布为 $\rho(\lambda)$，则在决定论的定域隐变数理论中，平均值公式应为

$$E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \int_{\Lambda} A_a(\lambda) B_b(\lambda) \rho(\lambda) d\lambda \tag{11.3.5}$$

由上述这些公式出发，贝尔证明，必然存在不等式

$$|E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})| \leqslant 1 + E(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}) \tag{11.3.6}$$

(11.3.6)称为贝尔不等式。的确，由(11.3.5)式，记 $d\rho = \rho(\lambda) d\lambda$，有

$$\begin{aligned} E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c}) &= \int_{\Lambda} [A_a(\lambda) B_b(\lambda) - A_a(\lambda) B_c(\lambda)] d\rho \\ &= -\int_{\Lambda} [A_a(\lambda) A_b(\lambda) - A_a(\lambda) A_c(\lambda)] d\rho \\ &= -\int_{\Lambda} A_a(\lambda) A_b(\lambda) [1 - A_b(\lambda) A_c(\lambda)] d\rho \end{aligned} \tag{11.3.7}$$

上式的最后一步是因为 A，B 的取值为 ± 1，因此 $[A_b(\lambda)]^2 = 1$。对

(11.3.7) 式两端取绝对值，并用(11.3.5) 式，我们就证明了贝尔不等式(11.3.6)。

(11.3.6) 式是决定论的定域隐变数理论的必然推论。在一定条件下，它与量子力学预言的(11.3.1) 式不一致。比如，若选 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 三个单位向量共面且 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$ 两向量，$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 两向量之间的夹角均为 $\pi/3$，则

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} &= \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} = 1\cdot 1\cdot\cos\pi/3 = 1/2 \\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} &= 1\cdot 1\cdot\cos\frac{2\pi}{3} = -1/2 \end{aligned} \qquad (11.3.8)$$

由(11.3.1) 式，若量子力学正确，则

$$|E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})| = \left|-\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right| = 1 \qquad (11.3.9)$$

而

$$1 + E(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}) = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \qquad (11.3.10)$$

也就是说，它不满足贝尔不等式。这说明，一个定域的决定论的隐变数理论不满足量子力学的所有预言，在某些特定情况下，如果量子力学的预言正确，定域的决定论的隐变数理论就不成立。于是，我们就可以通过实验来判别谁对谁错。

鉴于贝尔不等式的重要性，自它被贝尔提出之日起，不少物理学家就曾先后对它的正确性 和适用性进行反复的讨论和检验。其中最重要的工作有：

(1) 可以证明，即使考虑测量仪器的作用，贝尔不等式在一定条件下仍成立。这时，一般地，除体系外，仪器也有隐变数，必须将测量结果 A_a，B_b 对仪器的隐变数作平均。由于显然有 $|\langle A\rangle|\leqslant 1$，$|\langle B\rangle|\leqslant 1$，可以证明，只须将贝尔不等式中的平均值改为不仅对体系的隐变数，而且也对仪器的隐变数作平均后得出的平均值，则仍存在(11.3.6) 式。

(2) 1970 年，维格纳(Wigner) 用和贝尔的证明完全不同的方

法，也给出了贝尔不等式。维格纳用的是逻辑分析的方法，因此整个证明所受的限制和条件更少，而证明的过程也更明晰，更有说服力。

(3) 贝尔不等式的证明曾用到玻姆理想实验中两个自旋为 1/2 的粒子组成的单态。这在实验上是很难满足的，因为这实际上已假定两个自旋为 1/2 的粒子同时到达仪器，而且仪器总能测出自旋沿给定轴分量的确定值。为了放宽自旋单态的限制，1969 年克劳泽(Clauser) 等人推广了贝尔不等式，给出更一般的结果。令 $\overline{A}(\boldsymbol{a},\lambda)$ 是对粒子 1 测量 A_a 得到的结果的平均值，$\overline{B}(\boldsymbol{b},\lambda)$ 是对粒子 2 测量 B_b 得到的结果的平均值，系统 1 和系统 2 的 λ 都有确定值，而且隐变数 λ 与方向 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 无关，则代替(11. 3. 5) 式，对隐变数的平均值公式是

$$E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) = \int_{\Lambda}\rho(\lambda)\overline{A}(\boldsymbol{a},\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{b},\lambda)\mathrm{d}\lambda \qquad (11.3.11)$$

注意 $A_a = \pm 1, B_b = \pm 1, |\overline{A}| \leqslant 1, |\overline{B}| \leqslant 1$。利用(11. 3. 11) 式可求得

$$\begin{aligned}E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c}) &= \int\rho(\lambda)[\overline{A}(\boldsymbol{a},\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{b},\lambda) - \overline{A}(\boldsymbol{a},\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{c},\lambda)]\mathrm{d}\lambda \\ &= \int\rho(\lambda)\{[\overline{A}(\boldsymbol{a},\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{b},\lambda)[1 \pm \overline{A}(\boldsymbol{a}',\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{c},\lambda)] \\ &\quad - \overline{A}(\boldsymbol{a},\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{c},\lambda)[1 \pm \overline{A}(\boldsymbol{a}',\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{b},\lambda)]\}\mathrm{d}\lambda\end{aligned} \qquad (11.3.12)$$

由于 $|\overline{A}| \leqslant 1, |\overline{B}| \leqslant 1$，及(11. 3. 12) 式得

$$\begin{aligned}|E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})| \leqslant &\int\rho(\lambda)[1 \pm \overline{A}(\boldsymbol{a}',\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{c},\lambda)]\mathrm{d}\lambda \\ &+ \int\rho(\lambda)[1 \pm \overline{A}(\boldsymbol{a}',\lambda)\overline{B}(\boldsymbol{b},\lambda)]\mathrm{d}\lambda\end{aligned} \qquad (11.3.13)$$

即

$$|E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}), - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})| \leqslant 2 \pm [E(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{c}) + E(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{c})] \tag{11.3.14}$$

(11.3.14) 式是推广后的贝尔不等式，它并不要求粒子 1 和粒子 2 的总自旋为零。若粒子 1 和 2 的总自旋为零，构成自旋单态，即 $E(\boldsymbol{a}',\boldsymbol{a}') = -1$，在(11.3.14) 式中令 $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{b}$，不等式可写成

$$|E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}) - E(\boldsymbol{a},\boldsymbol{c})| \leqslant 1 + E(\boldsymbol{b},\boldsymbol{c})$$

这正是(11.3.6) 式。(11.3.14) 式由于不限于自旋单态，所以在实验上更容易实现。

1972 年以来，对于贝尔不等式的实验验证，已经作了一系列的实验，公布了一系列结果。绝大部分证实可以违背贝尔不等式，即不存在隐变数，量子力学成立。只有两个实验证明贝尔不等式成立，存在定域的决定论的隐变数(见表 11.3.1)。但是这两个实验结果并不可靠。因为另外的一些实验，其中就有在改进这两个实验的基础上，提高了精确度后设计出来的实验，得出了相反的结果。例如表 1 中第 3，第 4 两个实验，就是在改正 1973 年第二个实验的

表 11.3.1* 量子力学的实验验证

实验者	实验年份	研究对象	结论
S. T. Freedman J. F. Clauser	1972	Ca 原子跃迁过程中辐射的低能光子	与量子力学相符
R. A. Holt F. M. Pipkin	1973	^{198}Hg 原子跃迁过程中辐射的低能光子	与贝尔不等式相符
J. F. Clauser	1976	^{200}Hg 原子跃迁过程中辐射的低能光子	与量子力学相符
E. S. Fry R. C. Thomson	1976	^{202}Hg 原子跃迁过程中辐射的低能光子	与量子力学相符
G. Foraci S. Gutkowski S. Notarrigo A. R. Pennisi	1974	电子和正电子湮灭放出的高能光子(γ 射线)	与贝尔不等式相符
L. Kasday J. Ullman 吴健雄	1975	电子和正电子湮灭放出的高能光子(γ 射线)	与量子力学相符
M. Lamehi-Rachti W. Mittig	1976	处于单态的质子对	与量子力学相符
P. Gnangier G. Roger	1981	原子跃迁过程中的辐射级联光子	与量子力学相符
同上	1982	^{40}Ca 原子跃迁过程中的辐射级联光子	与量子力学相符
Perrie, Duncan, Beyer Kleinpappen	1985	^2_1D 原子级联散射	同上
Hasson, Duncan, Perrie Beyer, Kleinpappen	1986	^2_1D 原子级联散射	同上

论了。量子力学是描述原子层次的十分成功的理论。但是粒子还有内部结构。在更深的层次上还会出现新的理论。人类对自然界的认识总是在不断发展，不断前进的，永远不会停止在一个水平上。最近几年发展起来的许多理论，如超弦，超膜等，其根本目的也是

* 近十多年来，又完成了多个极有说服力的实验，结论都是与量子力学相符，与贝尔不等式不符。这里不再一一列出。

在于希望寻求一些更根本的描述自然界的工具。当然，其中还有不少困难有待克服。但可以预期，随着人类对自然界认识的不断深化，一定还会出现许多新的，更本质的理论。

另外，还必须指出，量子力学许多根本问题的争论，绝不仅局限于物理学。它直接涉及哲学上的根本问题。在量子力学的建立和发展过程中，无可怀疑，哥本哈根学派起过决定性的关键作用。回顾半个多世纪以来的争论，用辩证唯物主义深入分析哥本哈根学派的成就和不足、正确和偏颇；深入调查和占有资料，包括实验上和理论上的结果和见解，无疑是大有好处的。它有利于我们更深入地认识微观世界。或许，多少年后，当我们再回过头来看看我们现阶段对微观世界的认识时，会觉得仅仅是沧海一粟。还有数不清的问题有待于人们深入探讨。

附录 I　物理常数表

物理量	数值	单位
光速 c	2.99792458×10^{8}	$m \cdot s^{-1}$
普朗克常数 h	$6.6260755(40) \times 10^{-34}$	$J \cdot s$
$\hbar = h/2\pi$	$1.05457266(63) \times 10^{-34}$	$J \cdot s$
	或 $6.5821220(20) \times 10^{-22}$	$MeV \cdot s$
基本电荷 e	$1.60217733(49) \times 10^{-19}$	c
	或 $4.8032068(15) \times 10^{-10}$	esu
$\hbar c$	$197.327053(59)$	$MeV \cdot fm$
电子质量 m_e	$0.51099906(15)$	MeV/c^2
	或 $9.1093897(54) \times 10^{-31}$	kg
质子质量 m_p	$938.27231(28)$	MeV/c^2
	或 $1.6726231(10) \times 10^{-27}$	kg
	或 $1836.152701(37) m_e$	
真空介电常数 ϵ_0	$8.854187817 \times 10^{12}$	$F \cdot m^{-1}$
真空磁导率 μ_0	$4\pi \times 10^{-7} = 12.566370614 \times 10^{-7}$	NA^{-2}
精细结构常数 α	$1/137.0359895(61)$	
经典电子半径 r_e	$2.81794092(38) \times 10^{-15}$	m
电子康普顿波长 λ_e	$3.86159323(35) \times 10^{-13}$	m
玻尔半径 a	$0.529177249(24) \times 10^{-10}$	m
玻尔磁子 μ_B	$5.78838263(52) \times 10^{-11}$	$MeV \cdot T^{-1}$
核磁子 μ_N	$3.15245166(28) \times 10^{-14}$	$MeV \cdot T^{-1}$
阿伏加德罗常数 N_A	$6.0221367(36) \times 10^{-23}$	mol^{-1}
玻耳兹曼常数 k	$1.380658(12) \times 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
	或 $8.617385(73) \times 10^{-5}$	$eV \cdot K^{-1}$
里德堡常数 R	$13.6056981(40)$	eV

附录Ⅱ　δ 函数

定义 δ 函数为

$$\delta(x)=\begin{cases}\infty & x=0\\ 0 & x\neq 0\end{cases} \tag{Ⅱ.1}$$

$$\int_{-\epsilon}^{\epsilon}\delta(x)\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x)\mathrm{d}x=1\quad(\epsilon>0) \tag{Ⅱ.2}$$

严格说来，δ 函数是种广义函数或线性泛函。如果不过分追求数学上的严格性，可以把它看成某种非奇异函数的极限处理。

δ 函数具有下述性质：

(i) $\delta(ax)=\dfrac{1}{|a|}\delta(x)$　　(Ⅱ.3)

(ii) $x\delta(x)=0$　　(Ⅱ.4)

(iii) $\displaystyle\int_{M}^{N}f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x=\begin{cases}f(a) & M<a<N\\ 0 & \text{其他}\end{cases}$，

$$\int_{-\infty}^{+\infty}f(x)\delta(x)\mathrm{d}x=f(0) \tag{Ⅱ.5}$$

(iv) $\delta(-x)=\delta(x)$（偶函数），$\delta^{*}(x)=\delta(x)$（实函数）　　(Ⅱ.6)

(v) $x\delta(x-x_0)=x_0\delta(x-x_0)$　　(Ⅱ.7)

(vi) $\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x-a)\delta(x-b)\mathrm{d}x=\delta(a-b)$　　(Ⅱ.8)

(vii) 若方程 $\varphi(x)=0$ 只有单根 $x_i(i=1,2,\cdots)$，即 $\varphi(x_i)=0$，但 $\varphi'(x_i)\neq 0$，则

$$\delta[\varphi(x)]=\sum_i\frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x_i)|}=\sum_i\frac{\delta(x-x_i)}{|\varphi'(x)|} \tag{Ⅱ.9}$$

特别有：

$$\delta(x^2-a^2)=\frac{1}{2|a|}[\delta(x+a)+\delta(x-a)] \tag{Ⅱ.10}$$

$$\delta[(x-a)(x-b)] = \frac{1}{|a-b|}[\delta(x-a)+\delta(x-b)] \quad (a \neq b)$$

(Ⅱ.11)

$$|x|\delta(x^2) = \delta(x) \tag{Ⅱ.12}$$

(viii) 若 $\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases}$ 则 $\theta'(x) = \delta(x)$ (Ⅱ.13)

(ix) 若 $f(x)$ 微商连续，则

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x'}\delta(x'-x)f(x')\mathrm{d}x' = -f'(x) \tag{Ⅱ.14}$$

可以证明，下面一些函数是 δ 函数：

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{e^{-x^2/\varepsilon}}{\sqrt{\pi\varepsilon}} = \lim_{\alpha \to \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\mathrm{e}^{-\alpha x^2} = \delta(x) \tag{Ⅱ.15}$$

$$\lim_{\alpha \to \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\pi}{4}} \cdot \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\alpha x^2} = \delta(x) \tag{Ⅱ.16}$$

$$\lim_{\alpha \to \infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x} = \delta(x) \tag{Ⅱ.17}$$

$$\lim_{\alpha \to \infty} \frac{1}{2\pi}\int_{-\alpha}^{+\alpha} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{e}^{\mathrm{i}kx}\mathrm{d}k = \delta(x) \tag{Ⅱ.18}$$

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{\sin^2 \alpha x}{\pi \alpha x^2} = \delta(x) \tag{Ⅱ.19}$$

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{2\varepsilon}\mathrm{e}^{-\frac{|x|}{\varepsilon}} = \delta(x) \tag{Ⅱ.20}$$

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \frac{\varepsilon}{x^2+\varepsilon^2} = \pi\delta(x) \tag{Ⅱ.21}$$

附录 Ⅲ　合流超比函数和超比函数

合流超比函数(confluent hypergeometric function)

定义无穷级数

$$F(\alpha,\gamma,z)=1+\frac{\alpha}{\gamma}\frac{z}{1!}+\frac{\alpha(\alpha+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!}+\cdots=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(\alpha)_k z^k}{(\gamma)_k k!}\quad(\text{Ⅲ}.1)$$

式中

$$(\alpha)_k\equiv\alpha(\alpha+1)\cdots(\alpha+k-1)\quad(\text{Ⅲ}.2)$$

$$(\gamma)_k\equiv\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+k-1)\quad(\text{Ⅲ}.3)$$

为合流超比函数，它对所有有限的z收敛，参数α是任意的，但γ不等于0或负整数。若α是负整数(或 0)，$F(\alpha,\gamma,z)$ 约化为 $|\alpha|$ 阶多项式。

$F(\alpha,\gamma,z)$ 满足微分方程：

$$zu''+(\gamma-z)u'-\alpha u=0\quad(\text{Ⅲ}.4)$$

作代换 $u=z^{1-\gamma}u_1$，(Ⅲ.4) 式可写成另一种形式

$$zu_1''+(2-\gamma-z)u_1'-(\alpha-\gamma+1)u_1=0\quad(\text{Ⅲ}.5)$$

对非整数的γ，(Ⅲ.4) 式有另一个特解$z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,\alpha-\gamma,z)$，它与$F(\alpha,\gamma,z)$ 线性无关，在 $z=0$ 处有奇点。因此方程(Ⅲ.4) 式的通解是

$$u=C_1F(\alpha,\gamma,z)+C_2z^{1-\gamma}F(\alpha-\gamma+1,\alpha-\gamma,z)\quad(\text{Ⅲ}.6)$$

可以证明，$F(\alpha,\gamma,z)$ 满足

$$F(\alpha,\gamma,z)=e^zF(\gamma-\alpha,\gamma,-z)\quad(\text{Ⅲ}.7)$$

若 $\alpha=-n$(n 是正整数)，$F(\alpha,\gamma,z)$ 约化为一个多项式。合流超比级数可表示为

$$F(-n,\gamma,z)=\frac{1}{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+n-1)}z^{1-\gamma}e^z\frac{d^n}{dz^n}(e^{-z}z^{\gamma+n-1})\quad(\text{Ⅲ}.8)$$

若 $\gamma=m$，m 也是个正整数，则有

$$F(-n,m,z)=\frac{(-1)^{m-1}}{m(m+1)\cdots(m+n-1)}e^z\frac{d^{m+n-1}}{dz^{m+n-1}}(e^{-z}z^n)\quad(\text{Ⅲ}.9)$$

定义当 $0 \leqslant m \leqslant n$ 时，多项式

$$L_n^m(z) = (-1)^m \frac{(m!)^2}{m!(n-m)!} F(-[n-m], m+1, z)$$
$$= \frac{n!}{(n-m)!} e^z \frac{d^n}{dz^n}(e^{-z} z^{n-m})$$
$$= (-1)^m \frac{n!}{(n-m)!} e^z \cdot z^{-m} \frac{d^{n-m}}{dz^{n-m}}(e^{-z} z^n) \qquad (\text{Ⅲ}.10)$$

则当 $m = 0$ 时，(Ⅲ.10) 式变为

$$L_n(z) = e^z \frac{d^n}{dz^n}(e^{-z} z^n) \qquad (\text{Ⅲ}.11)$$

$L_n(z)$ 称为勒盖尔(Laguerre) 多项式。

超比函数(hypergeometric function)

定义在 $|z| < 1$ 中的无穷级数

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{\gamma}\frac{z}{1!} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{\gamma(\gamma+1)}\frac{z^2}{2!} + \cdots \qquad (\text{Ⅲ}.12)$$

为超比函数，它是微分方程

$$z(1-z)u'' + [\gamma - (\alpha+\beta+1)z]u' - \alpha\beta u = 0 \qquad (\text{Ⅲ}.13)$$

的解，参数 α,β 是任意的，但 γ 不等于零或负整数。$F(\alpha,\beta,\gamma,z)$ 对 α,β 是对称的。(Ⅲ.13) 式的另一个线性无关的解是

$$z^{1-\gamma}F(\beta-\gamma+1, \alpha-\gamma+1, \alpha-\gamma, z) \qquad (\text{Ⅲ}.14)$$

它在 $z = 0$ 处有奇点。

在方程(Ⅲ.13) 式中作代换 $u = (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}u_1$，它将导致另一个与(Ⅲ.13) 式具有相同形式的方程，但将 α,β,γ 分别改为 $\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma$。因此有

$$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = (1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}F(\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma,z) \qquad (\text{Ⅲ}.15)$$

另外还可证明：

(i) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = (1-z)^{-\alpha}F\left(\alpha,\gamma-\beta,\gamma,\frac{z}{z-1}\right) \qquad (\text{Ⅲ}.16)$$

(ii) $$F(\alpha,\beta,\gamma,z) = \frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(-z)^{-\alpha} \times F(\alpha,\alpha+1-\gamma,\alpha+1-\beta,1/z)$$

$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(-z)^{-\beta}$$

$$\times F(\beta,\beta+1-\gamma,\beta+1-\alpha,1/z) \qquad (\text{Ⅲ}.17)$$

(Ⅲ.17) 式是(Ⅲ.12) 式在 $|z|>1$ 时的解析连续的表示式。

$$\text{(iii)}\ F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}F(\alpha,\beta,\alpha+\beta+1-\gamma,1-z)$$

$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}$$

$$\times F(\gamma-\alpha,\gamma-\beta,\gamma+1-\alpha-\beta,1-z)$$

$$(\text{Ⅲ}.18)$$

$$\text{(iv)}\ F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\beta-\alpha)}{\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}(1-z)^{-\alpha}$$

$$\times F\left(\alpha,\gamma-\beta,\alpha+1-\beta,\frac{1}{1-z}\right)$$

$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha-\beta)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}(1-z)^{-\beta}$$

$$\times F\left(\beta,\gamma-\alpha,\beta+1-\alpha,\frac{1}{1-z}\right) \qquad (\text{Ⅲ}.19)$$

$$\text{(v)}\ F(\alpha,\beta,\gamma,z)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\beta)\Gamma(\gamma-\alpha)}z^{-\alpha}$$

$$\times F\left(\alpha,\alpha+1-\gamma,\alpha+\beta+1-\gamma,\frac{z-1}{z}\right)$$

$$+\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\alpha+\beta-\gamma)}{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}(1-z)^{\gamma-\alpha-\beta}z^{\alpha-\gamma}$$

$$\times F\left(1-\beta,\gamma-\beta,\gamma+1-\alpha-\beta,\frac{z-1}{z}\right)$$

$$(\text{Ⅲ}.20)$$

合流超比函数和超比函数的关系由下式给出：

$$F(\alpha,\gamma,z)=\lim_{\beta\to\infty}\left(\alpha,\beta,\gamma,\frac{z}{\beta}\right) \qquad (\text{Ⅲ}.21)$$

若 α(或 β) 是负整数或零，$\alpha=-n$，超比函数约化为一个 n 阶多项式，可以表示为

$$F(-n,\beta,\gamma,z)=\frac{z^{1-\gamma}(1-z)^{\gamma+n-\beta}}{\gamma(\gamma+1)\cdots(\gamma+n-1)}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}[z^{\gamma+n-1}(1-z)^{\beta-\gamma}]$$

$$(\text{Ⅲ}.22)$$

除一个常数因子，从超比多项式可给出雅可比(Jacobi) 多项式 $P_n^{(a,b)}(z)$。

$P_n^{(a,b)}(z)$ 的定义是

$$P_n^{(a,b)}(z) =$$

$$= \frac{(a+1)(a+2)\cdots(a+n)}{n!} F\left(-n, a+b+n+1, a+1, \frac{1}{2}-\frac{z}{2}\right)$$

$$= \frac{(-1)^n}{2^n \cdot n!}(1-z)^{-a}(1+z)^{-b}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}[(1-z)^{a+n}(1+z)^{b+n}] \qquad (\text{Ⅲ}.23)$$

当 $a = b = 0$ 时

$$P_n(z) = \frac{(-1)^n}{2^n \cdot n!}\frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n}[(1-z^2)^n] \qquad (\text{Ⅲ}.24)$$

这正是勒让德(Legendre) 多项式。当 $n = 0$ 时,$P_0^{(a,b)} = 1$。

附录Ⅳ　一些常用公式

本附录将不加证明地列出一些量子力学中常用的公式，以备查考。

Ⅳ.A　厄米多项式

定义厄米多项式为

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n}(e^{-\xi^2}) \tag{Ⅳ.1}$$

满足

$$e^{-s^2+2\xi s} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(\xi)}{n!} s^n \tag{Ⅳ.2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}\, 2^n \cdot n!\, \delta_{mn} \tag{Ⅳ.3}$$

$$H_{n+1}(\xi) - 2\xi H_n(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi) = 0 \tag{Ⅳ.4}$$

$$H_n'(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi) \tag{Ⅳ.5}$$

$$H_0(\xi) = 1, H_1(\xi) = 2\xi, H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2,$$

$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi,\ (-1)^n H_n(\xi) = H_n(-\xi)$$

谐振子波函数是　$\psi_n(x) = N_n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2} H_n(\alpha x), N_n = \left(\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^n \cdot n!}\right)^{1/2}$，$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$。最低几个波函数是：

$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{\alpha}}{\pi^{1/4}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_2(x) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{\alpha}{2}} (2\alpha^2 x^2 - 1) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_3(x) = \frac{\sqrt{3\alpha}}{\pi^{1/4}} \alpha x \left(\frac{2}{3}\alpha^2 x^2 - 1\right) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

$$\psi_n(-x) = (-1)^n \psi_n(x)$$

Ⅳ.B 球谐函数和连带勒让德多项式

定义球谐函数为

$$Y_{lm} = \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!4\pi}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \tag{Ⅳ.6}$$

其中

$$P_l^m(\zeta) = \frac{(1-\zeta^2)^{\frac{m}{2}}}{2^l \cdot l!} \frac{d^{l+m}}{d\zeta^{l+m}} (\zeta^2 - 1)^l \tag{Ⅳ.7}$$

是连带勒让德多项式。

可以证明：

$$\cos\theta Y_{lm} = a_{lm} Y_{l+1,m} + a_{l-1,m} Y_{l-1,m}$$

$$a_{lm} = \sqrt{\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)}} \tag{Ⅳ.8}$$

$$\sin\theta e^{i\varphi} Y_{lm} = b_{l-1,-(m+1)} Y_{l-1,m+1} - b_{l,m} Y_{l+1,m+1}$$

$$b_{lm} = \sqrt{\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)}} \tag{Ⅳ.9}$$

$$\sin\theta e^{-i\varphi} Y_{lm} = -b_{l-1,m-1} Y_{l-1,m-1} + b_{l,-m} Y_{l+1,m-1} \tag{Ⅳ.10}$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \tag{Ⅳ.11}$$

$$P_l(\cos\gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\theta',\varphi') Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

(γ 是$(\theta \cdot \varphi)$ 与(θ',φ') 之间的夹角) (Ⅳ.12)

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l j_l(kr) Y_{l0}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \tag{Ⅳ.13}$$

$$\frac{1}{|r-r'|} = \begin{cases} \frac{1}{r'} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{r'}\right)^l P_l(\cos\gamma) & r < r' \\ \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r'}{r}\right)^l P_l(\cos\gamma) & r > r' \end{cases}$$

$$(\gamma \text{ 是 } \boldsymbol{r} \text{ 和 } \boldsymbol{r}' \text{ 的夹角}) \tag{Ⅳ.14}$$

对于 $P_l^m(\zeta)$,满足递推关系:

$$(2l+1)\zeta P_l^m = (l+m)P_{l-1}^m + (l-m+1)P_{l+1}^m \tag{Ⅳ.15}$$

$$(2l+1)(1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}}P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1} \tag{Ⅳ.16}$$

$$\begin{aligned}(2l+1)(1-\zeta^2)^{\frac{1}{2}}P_l^m = &(l+m)(l+m-1)P_{l-1}^{m-1} \\ &-(l-m+2)(l-m+1)P_{l+1}^{m-1}\end{aligned} \tag{Ⅳ.17}$$

$$(2l+1)(1-\zeta^2)\frac{\mathrm{d}P_l^m}{\mathrm{d}x} + (l+1)(l+m)P_{l-1}^m - l(l-m+1)P_{l+1}^m \tag{Ⅳ.18}$$

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(\zeta)P_k^m(\zeta)\mathrm{d}\zeta = \frac{(l+m)!}{(l-m)!}\frac{2}{2l+1}\delta_{k-l} \tag{Ⅳ.19}$$

Ⅳ C 贝塞耳函数

贝塞耳方程

$$\frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}z^2} + \frac{1}{z}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}z} + \left(1-\frac{\gamma^2}{z^2}\right)y = 0 \tag{Ⅳ.20}$$

z,γ 可以是任何复数,它的一个特解是贝塞耳函数

$$J_\gamma(z) = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!\Gamma(\gamma+k+1)}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+\gamma} \quad (|\arg z| \leqslant \pi) \tag{Ⅳ.21}$$

另一个线性无关解是诺埃曼(Neumann)函数

$$N_\gamma = \frac{\cos(\gamma\pi)J_\gamma(z) - J_{-\gamma}(z)}{\sin\gamma\pi} \tag{Ⅳ.22}$$

也可以定义另外一组线性无关的解:第一类和第二类汉克尔(Hankel)函数

$$\begin{aligned}H_\gamma^{(1)}(z) &= J_\gamma(z) + \mathrm{i}N_\gamma(z) \\ H_\gamma^{(2)}(z) &= J_\gamma(z) - \mathrm{i}N_\gamma(z)\end{aligned} \tag{Ⅳ.23}$$

当 $|z| \to \infty$ 时的渐近行为是:

$$J_\nu(z) \longrightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\cos\left[z - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]$$

$$N_\nu(z) \longrightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi z}}\sin\left[z - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]$$

$$H_\nu^{(1)}(z) \longrightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi z}}e^{i\left[z-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]} \tag{Ⅳ.24}$$

$$H_\nu^{(2)}(z) \longrightarrow \sqrt{\frac{2}{\pi z}}e^{-i\left[z-\left(\nu+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2}\right]}$$

当 ν 是整数时，整数阶贝塞耳函数是

$$J_n(z) = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{k!(n+k)!}\left(\frac{z}{2}\right)^{2k+n} \quad (n = 0,1,2,\cdots) \tag{Ⅳ.25}$$

在 $z = 0$ 点附近：

$$J_0(0) = 1,\ J_n(0) = 0 \quad (n \geqslant 1)$$

$$N_0(z) \longrightarrow \frac{2}{\pi}\ln\frac{z}{2}, \quad N_n(z) \longrightarrow -\frac{(n-1)!}{\pi}\left(\frac{z}{2}\right)^{-n} \quad (n \geqslant 1) \tag{Ⅳ.26}$$

递推关系是：

$$J_{\nu+1} = \frac{2\nu}{z}J_\nu - J_{\nu-1}, \quad J_{\nu+1} - J_{\nu-1} = \frac{2\nu}{z}J_\nu$$

$$J_{\nu+1} = \frac{\nu}{z}J_\nu - J_\nu'$$

$$J_\nu' = \frac{1}{2}(J_{\nu-1} - J_{\nu+1}) \tag{Ⅳ.27}$$

$$\frac{d}{dz}(z^\nu J_\nu) = z^\nu J_{\nu-1}$$

$$\frac{d}{dz}(z^{-\nu}J_\nu) = -z^{-\nu}J_{\nu+1}, \quad J_0' = -J_1$$

上述递推关系对 N_ν 亦适用。

球贝塞耳方程是

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{2}{x}\frac{dy}{dx} + \left[1 - \frac{l(l+1)}{x^2}\right]y = 0, \quad (l = 0,1,2,\cdots) \tag{Ⅳ.28}$$

若令 $y(x) = \frac{1}{\sqrt{x}}v(x)$，(Ⅳ.28) 式变为

$$\frac{\mathrm{d}^2 v}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}x}+\left[1-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{x^2}\right]v=0 \tag{Ⅳ.29}$$

这是 $l+\frac{1}{2}$ 阶贝塞耳方程，解是：

$$j_l(x)=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{l+\frac{1}{2}}(x) \tag{Ⅳ.30}$$

$$\begin{aligned} n_l(x)&=\sqrt{\frac{\pi}{2x}}N_{l+\frac{1}{2}}(x)=(-1)^{l+1}\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{-l-\frac{1}{2}}(x)\\ &=(-1)^{l+1}j_{-l-1}(x)\end{aligned} \tag{Ⅳ.31}$$

一般地有：

$$j_l(x)=(-1)^l x^l\left(\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^l\frac{\sin x}{x} \tag{Ⅳ.32}$$

$$n_l(x)=(-1)^{l+1}x^l\left(\frac{1}{x}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^l\frac{\cos x}{x} \tag{Ⅳ.33}$$

最低几阶是：

$$\begin{aligned} &j_0(x)=\frac{\sin x}{x},\quad n_0(x)=-\frac{\cos x}{x}\\ &j_1(x)=\frac{\sin x}{x^2}-\frac{\cos x}{x},\quad n_1(x)=-\frac{\cos x}{x^2}-\frac{\sin x}{x}\end{aligned} \tag{Ⅳ.34}$$

$$j_2(x)=\left(\frac{3}{x^3}-\frac{1}{x}\right)\sin x-\frac{1}{x^2}\cos x,\quad n_2(x)=-\left(\frac{3}{x^2}-\frac{1}{x}\right)\cos x-\frac{3}{x^2}\sin x \tag{Ⅳ.34}$$

渐近行为：

$$x\to 0:\qquad \begin{aligned} &j_l(x)\to\frac{1}{(2l+1)!!}x^l\\ &n_l(x)\to-\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}}\end{aligned} \tag{Ⅳ.35}$$

$$x\to\infty:\qquad \begin{aligned} &j_l(x)\to\frac{1}{x}\sin\left(x-\frac{l\pi}{2}\right)\\ &n_l(x)\to-\frac{1}{x}\cos\left(x-\frac{l\pi}{2}\right)\end{aligned} \tag{Ⅳ.36}$$

递推关系

$$j_{l+1} = \frac{2l+1}{x} j_l - j_{l-1} \quad (l > 0)$$

$$j_{l+1} + j_{l-1} = \frac{2l+1}{x} j_l$$

$$j_l' = \frac{1}{2l+1}[l j_{l-1} - (l+1) j_{l+1}] = \frac{l+1}{x} j_l - j_{l+1} \qquad (\text{IV}.37)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^{l+1} j_l) = x^{l+1} j_{l-1} \quad (l > 0)$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(x^{-l} j_l) = - x^{-e} j_{l+1}$$

上面递推关系对 n_l 亦适用。

答　　案

第一章

1.2. $V_1 = 2.48\text{V}, V_2 = 12\,400\text{V}, V_3 = 12\,400\,000\text{V}$.

1.3. $\lambda_1 = 0.123\text{nm}, \lambda_2 = 0.092\text{nm}, \lambda_3 = 1.17 \times 10^{-13}\text{nm}, \lambda_4 = 1.26\text{nm}$.

1.4. $E = n\hbar\omega, R = \sqrt{\dfrac{n\lambda\hbar}{e\beta}}$.

1.5. $E = \dfrac{\hbar^2}{8m}\left(\dfrac{n_1{}^2}{a^2} + \dfrac{n_2{}^2}{b^2} - \dfrac{n_3{}^2}{c^2}\right)$， $n_1, n_2, n_3 = 1, 2, \cdots$

1.6. (i)$A = 0.41 \times 10^{-17}\text{m}$;(ii) 近似为零;(iii) $\sim 10^{-32}\text{rad}$.

第二章

2.1. (i)$c(p,t) = \sqrt{\dfrac{2\lambda}{\pi\hbar}}\dfrac{\lambda\left(\lambda - \dfrac{\mathrm{i}p}{\hbar}\right)^2}{(\lambda^2 + p^2/\hbar^2)^2}$;　(ii)0.

2.2. $\langle p \rangle = 0$.

2.4. $\mathrm{e}^{-qb}(k^2\cos^2 ka - q^2\sin^2 ka) + \mathrm{e}^{qb}(q^2\sin^2 ka - k^2\cos^2 ka) = 0$

式中 $k^2 = 2mE/\hbar^2$，　$q^2 = 2m(U_0 - E)/\hbar^2$.

2.6. $|R|^2 = \dfrac{U_0^2}{(\sqrt{E+U_0} + \sqrt{E})^4} = \begin{cases} U_0{}^2/16E^2, & \text{当 } E \gg U_0 \\ 1 - 4\sqrt{E/U_0}, & \text{当 } E \ll U_0. \end{cases}$

2.7. (i)$\langle U \rangle = \dfrac{1}{4}\hbar\omega = \dfrac{1}{2}E_0$,(ii)$c(p) = \sqrt{\dfrac{1}{\pi^{1/2}\alpha\hbar}}\mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2\alpha^2\hbar^2} - \frac{\mathrm{i}\omega t}{2}}$.

(iii)$\langle T \rangle = \langle U \rangle = \dfrac{1}{4}\hbar\omega = \dfrac{1}{2}E_0$.

2.8. $x_{\max} = \pm\sqrt{\dfrac{\hbar}{m\omega}}$.

2.9. $E_1 = \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{\pi}{a}\right)^2, |c_1|^2 = \dfrac{1}{2}$;　$E_3 = \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{3\pi}{a}\right)^2, |c_3|^2 = \dfrac{1}{2}$.

2.10. $|c_n|^2 = \dfrac{240}{n^6\pi^6}[1 - (-1)^n]^2$，　$\langle E \rangle = \dfrac{5\hbar^2}{ma^2}$.

2.11. $D = D_1 D_2 = \mathrm{e}^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m}\left[\sqrt{(U_1-E)}a + \sqrt{(U_2-E)}(c-b)\right]}$.

2.13. $R=\frac{sh^2[\pi a(K-k)]}{sh^2[\pi a(K+k)]}$, $k=\sqrt{2mE/\hbar^2}$, $K=\sqrt{2m(U_0+E)/\hbar^2}$.

2.14. (i) $\frac{3}{2}a$, (ii) $\langle U(r)\rangle=-e^2/a$, (iii) $c(p)=\frac{8\pi a^3\hbar^4}{(\hbar^2+a^2p^2)^2}\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$.

2.15. $2E/a$.

2.16. (i) $\frac{2\hbar^2\sqrt{2a\hbar}}{\pi a^3(p^2+\hbar^2/a^2)^2}$, (ii) $\langle p_x\rangle=0$, $\langle p_x^2\rangle=\hbar^2/3a^2$.

(iii) $\langle x\rangle=0$, $\langle x^2\rangle=a^2$.

2.18. $E_{n_rl}=-\frac{2ma^2}{\hbar^2}[2n_r+1+\sqrt{(2l+1)^2+8mA/\hbar^2}]^{-1}$, $n_r=0,1,2,\cdots$,

$l=0,1,2\cdots$

2.19. $E_{n_rl}=\hbar\sqrt{\frac{B}{2m}}\left[4n_r+2+\sqrt{(2l+1)^2+\frac{8mA}{\hbar^2}}\right]$, $n_r=0,1,2,\cdots$,

$l=0,1,2,\cdots$

2.20. $E=\frac{\hbar^2\pi^2}{2m(b-a)^2}$, $\psi(r)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{2}{b-a}}\frac{1}{r}\sin\frac{\pi(r-a)}{b-a}$.

2.23. $E=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2)-\frac{me^4}{32n^2\hbar^2}$, $6\hbar^2/me^2$.

2.24. (i) $E=(n_1+1/2)\hbar\omega_1+(n_2+1/2)\hbar\omega_2+(n_3+1/2)\hbar\omega_3-B\mu^2$

$$\omega_1=\sqrt{\frac{2A}{m}(1+\lambda)},\ \omega_2=\sqrt{\frac{2A}{m}(1-\lambda)},\ \omega_3=\sqrt{\frac{2B}{m}}.$$

(ii) $E=\frac{1}{2}\hbar(\omega_1+\omega_2)+\frac{3}{2}\hbar\omega_3-B\mu^2$.

2.25. (i) $E_m=\frac{m^2\hbar^2}{2I_z}(m=0,\pm1,\cdots)$, $\psi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}$.

(ii) $\psi(t)=\frac{A}{2}-\frac{A}{4}\left(e^{i2\varphi-i\frac{2\hbar}{I_z}t}+e^{-i2\varphi-i\frac{2\hbar}{I_z}t}\right)$.

2.26. $E=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{x_0^2}$, $U(x)=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{n(n-1)}{x^2}-\frac{2n}{xx_0}\right]$.

2.29. (i) 当 $kd>1$ 时, $E\approx-\frac{mU_0^2}{2\hbar^2}+\frac{MU_0^2}{\hbar^2}\exp\left(-\frac{2mU_0d}{\hbar^2}\right)$, $k^2=\frac{-2mE}{\hbar^2}$.

(ii) $U_0d>\hbar^2/2m$.

2.30. $N\leqslant\frac{m\omega^2a^2}{2\hbar}$ 所相应的最大整数值.

2.31. $|T|^2 = \dfrac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k'b}$, $k' = \sqrt{\dfrac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$.

2.32. (i) $\left| \dfrac{k_0\cos\theta - k_x}{k_0\cos\theta + k_x} \right|^2$, $\quad k_0^2 = \dfrac{2mE}{\hbar^2}$, $k_x^2 = \dfrac{2m(E+V)}{\hbar^2} - k_0^2\sin^2\theta$.

(ii) $\dfrac{e^{2k't} + e^{-2k't} - 2}{e^{-2k't} + e^{2k't} - 2\cos 4\theta}$, $\quad k' = \sqrt{2mE/\hbar^2}\sin\theta$.

第三章

3.6. $(\hat{A} - \lambda \hat{B})^{-1} = \hat{A}^{-1} + \lambda \hat{A}^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} + \lambda^2 \hat{A}^{-1}\hat{B}A^{-1}\hat{B}\hat{A}^{-1} + \cdots$

3.7. $\hat{\dfrac{1}{p_x}} = \dfrac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{x} dx'$; $\quad \left(\hat{\dfrac{1}{x}}\right) = -\dfrac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{p} dp'$.

3.8. $\dfrac{3}{4}\hbar^2$.

3.9. $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$; $\quad \langle(\Delta L_x)^2\rangle = \langle(\Delta L_y)^2\rangle = \dfrac{\hbar^2}{2}(l^2 + l - m^2)$.

3.11. (i) L_z 的可能值为$\hbar$,0;平均值 $|C_1|^2\hbar$.

(ii) $2\hbar^2$, (iii) $\hbar, 0, -\hbar$.

3.14. (i) $\dfrac{11}{20}E_1 = -7.68\text{eV}$, (ii) $p = \dfrac{1}{5}\delta_{na}$, (iii) 6.3×10^{-6}.

(iv) $\psi_{211} + \sqrt{2}\,\psi_{210} + \psi_{21-1}$.

3.15. $\langle(\Delta p)^2\rangle^{1/2} = \dfrac{\hbar}{\sqrt{2}} \dfrac{1}{\langle x^2\rangle^{1/2}}$.

3.16. 3.8eV.

3.17. (ii) $E_0 = \dfrac{1}{2}\hbar\omega$, $E_2 = \dfrac{5}{2}\hbar\omega$; $W_0/W_2 = \dfrac{\cos^2\beta}{\sin^2\beta} = \text{ctg}^2\beta$.

(iii) $\langle x \rangle = 0$.

3.18. $E_0 = (n+1)\dfrac{U_0}{a^{2n}}\left(\dfrac{\hbar^2 a^{2n}}{8mnU_0}\right)^{\frac{n}{n+1}}$.

3.21. (i) $\sqrt{2}\,\hbar$, (ii) 0; (iii) 1/6; (iv) $\dfrac{1}{8\pi}[\sin\theta(\sin\varphi + \cos\varphi) + 2\cos\theta]^2 d\Omega$.

第四章

4.5. $x_{mn} = \dfrac{4a}{\pi^2}\left[\dfrac{(-1)^{m-n} - 1}{(m^2 - n^2)^2}\right]mn$, $m \neq n$, $\qquad x_{nn} = a/2$.

$$p_{mn} = \frac{2i\hbar}{a}\left[\frac{(-1)^{m-n}-1}{m^2-n^2}\right]mn,\ m \neq n, \qquad p_{m} = 0.$$

4.7. L_y 的本征值为 $0,\hbar,-\hbar$,相应的本征函数是 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\-1\end{pmatrix},\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\\1\end{pmatrix},$

$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\\1\end{pmatrix}$;$L_y$ 的本征值也是 $0,\hbar,-\hbar$,本征函数是 $\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\1\end{pmatrix},$

$\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\\sqrt{2}\,i\\-1\end{pmatrix},\frac{1}{2}\begin{pmatrix}1\\-\sqrt{2}\,i\\-1\end{pmatrix}.$

4.8. (i) $2\cdot 2^{1/4}(\sqrt{2}-1)$ (ii) $t = N\pi\sqrt{\frac{m}{2k}},N = 0,1,2\cdots$

4.9. $\begin{pmatrix}\cos a & \sin a\\-\sin a & \cos a\end{pmatrix}.$

4.10. $3,-3,7$; $\frac{1}{\sqrt{5}}\begin{pmatrix}0\\2\\-1\end{pmatrix},\quad \frac{1}{\sqrt{65}}\begin{pmatrix}-6\\2\\5\end{pmatrix},\quad \frac{1}{3\sqrt{5}}\begin{pmatrix}4\\2\\5\end{pmatrix}.$

4.12. (i) $p = \begin{pmatrix}\frac{1}{3} & 0 & 0\\0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{6}\\0 & \frac{1}{6} & \frac{1}{2}\end{pmatrix}$; (ii) $\frac{\sqrt{2}}{6},0,-\frac{1}{6}.$

4.13. $\rho_A = \begin{pmatrix}\frac{1}{2} & 0\\ & \frac{1}{2}\\0 & 0\end{pmatrix},\quad \rho_B = \begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0\\\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0\\0 & 0 & 0\end{pmatrix}.$

4.16. (i) 令 $A = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1+a_2),B = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_1-a_2),H = (\hbar\omega_0+g)A^+A$

$+(\hbar\omega_0-g)B^+B,E = (\hbar\omega_0+g)N_A+(\hbar\omega_0-g)N_B.$

(ii) $|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega_0 t}\cos(gt/\hbar)|1,0\rangle - i\sin(gt/\hbar)|0,1\rangle.$

(iii) $\sin^2(gt/\hbar).$

第五章

5.1. $E_1 = -\frac{ze^2}{2a}\left[1 - \frac{4}{5}\frac{r_0^2}{a^2}\right]$.

5.2. $E_0 = -\frac{I}{3\hbar^2}(\boldsymbol{D}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})^2$.

5.3. $E_0 = -\frac{D^2\varepsilon^2}{\hbar^2}I$, $E_m = \frac{1}{2I}m^2\hbar^2 + \frac{D^2\varepsilon^2 I}{\hbar}\frac{1}{4m^2-1}$.

5.4. $E_1 = E_1^0 + a + \frac{b^2}{E_1^0 - E_2^0}$; $E_2 = E_2^0 + a + \frac{b^2}{E_2^0 - E_1^0}$.

5.5. $E_{11} = E_1^0 - \frac{\lambda^2(aa^* + bb^*)}{E_2^0 - E_1^0}$; $E_{12} = E_1^0$; $E_2 = E_2^0 + \frac{\lambda^2(aa^* + bb^*)}{E_2^0 - E_1^0}$.

5.7. $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - (30n^2 + 30n + 11)\hbar^2\beta^2/8m^3\omega^4$.

$$\psi_n = \psi_n^0 + \frac{\beta}{6\sqrt{2}\,\alpha^3\hbar\omega}\Big[\sqrt{n(n-1)(n-2)}\psi_{n-3}^0 + 9n\sqrt{n}\,\psi_{n-1}^0$$

$$-9(n+1)\sqrt{n+1}\psi_{n+1}^0 - \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}\psi_{n+3}^0\Big], \alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}.$$

5.8. $E_1^{(1)} = \left(\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi^2}\right)\lambda$.

5.9. $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x + \sum_{k(奇)}\frac{8bnm(-1)}{\hbar^2\pi^3(n^2-k^2)^2}\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{k\pi}{a}x\right)$，（$n$为偶）.

$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x + \sum_{k(偶)}\frac{8bkm(-1)^{(k-n-1)}/2}{\hbar^2\pi^3(n^2-k^2)^2}\cdot\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{k\pi}{a}x\right)$，（$n$为奇）.

5.10. 基态能量(不简并)一级修正是$\frac{\lambda a^2}{4}$,第一激发态二重简并,能量一级修正是$\frac{\lambda a^2}{4}\left(1 \pm \frac{1024}{81\pi^4}\right)$.

5.11. $\Delta E = -\frac{me^4}{n^2\hbar^2}Z$, $(\Delta E)_{严格解} = -\frac{me^4}{n^2\hbar^2}\left(Z + \frac{1}{2}\right)$.

5.14. (i) $\psi_n(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{in\theta}$ $n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ $E_n = \frac{6\hbar^2\cdot n^2}{Md^2}$.

(ii) $E_m = \frac{6\hbar^2 m^2}{Md^2}$, $\psi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\theta} + \frac{Md^3QE}{12\sqrt{2\pi}\hbar^2}\left[\frac{e^{i(m+1)\theta}}{2m+1} + \frac{e^{i(m-1)\theta}}{1-2m}\right]$.

(iii) $E_0 = -QdE + \hbar\sqrt{\frac{3QE}{Md}}$.

$$\psi_0=\frac{1}{\pi^{1/4}}\left(\frac{\hbar^2}{QEdI}\right)^{1/6}\exp\left[-\frac{\theta^2}{2}\left(\frac{QEdI}{\hbar^2}\right)^{1/2}\right], I=\frac{1}{12}Md^2.$$

5.15. (i) $\langle B\rangle_0+\lambda\langle C\rangle_0$ (ii) $\langle x_1\rangle=\langle x_2\rangle=0, \langle x_3\rangle=-\frac{\lambda}{m\omega^2}$.

5.16. $\frac{(\alpha x_0)^{2n}\exp\left(-\frac{1}{2}\alpha^2x_0^2\right)}{2^n,n!}$, $x_0=\frac{e\varepsilon}{m\omega^2}$, $\alpha=\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$.

5.17. $w(1s\to 2p)=\frac{2^{15}}{3^{10}}\frac{e^2\varepsilon^2a^2\tau^2}{\left[1+\left(\frac{3e^2\tau}{8a\hbar}\right)^2\right]\hbar^2}$, $w(1s\to 2s)=0$.

5.18. $\left(\frac{2}{3}\right)^8\frac{me^{10}}{\hbar^4c^3}$.

5.20. 1.76×10^5K.

5.21. $-\frac{27\pi^2g^8m^3}{128\hbar^6}$.

5.23. (i) $E_n=\left(\frac{\hbar^2g^2}{m}\right)^{1/3}f(n)$, (ii) $\frac{3}{4}\left(\frac{3\hbar^2g^2}{2m}\right)^{1/3}$.

5.24. (i) $2.48\left(\frac{B^2\hbar^2}{mg}\right)^{1/3}$, (ii) $3.30\left(\frac{B^2\hbar^2}{mg}\right)^{1/3}$.

5.26. $\sim\exp\left\{-\frac{\pi\sqrt{2mU_0}a}{\hbar}\left(1-\frac{E}{U_0}\right)\right\}$.

5.27. $E_n=-\frac{\hbar^2}{2ma^2}\left[\sqrt{\frac{2ma^2U_0}{\hbar^2}}-\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^2$.

5.30. (i) $\frac{1}{\hbar}\int_a^b p\mathrm{d}x=\left(m+\frac{1}{2}\right)\pi(m=0,1,2\cdots)$, (ii) $\mathrm{e}^{-\frac{2}{\hbar}\int_a^b|p|\mathrm{d}x}$.

(iii) $\mathrm{e}^{-\frac{1}{\hbar}\int_c^d|p|\mathrm{d}x}$.

5.31. (i) $\Phi_0=\sqrt{\frac{eB}{\hbar c}}\mathrm{e}^{-\frac{eB}{4\hbar}(x^2+y^2)}$, $\left(\frac{\partial}{\partial x}+\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)^m\Phi_0$ 与 Φ_0 简并($m=1,2,3\cdots$), (ii) $\langle\pi Bp^2\rangle=\frac{hc}{e}(m+1)$.

第六章

6.2. $\pm\hbar/2$, $\psi\pm\hbar/2=\sqrt{\frac{1\mp\cos\gamma}{2}}\begin{pmatrix}\cos\alpha-\mathrm{i}\cos\beta\\ 1\mp\cos\gamma\end{pmatrix}$.

6.3. (i) $\frac{15}{4}\hbar^2$, $\frac{3}{2}\hbar$ (ii) $\frac{15}{4}\hbar^2$, $\frac{\hbar}{2}$ (iii) $\frac{15}{4}\hbar^2$, $-\hbar/2$.

(iv) $\frac{15}{4}\hbar^2, -\frac{3}{2}\hbar.$

6.4. $\frac{\hbar^4}{16}.$

6.8. S^2 可能值:0 和 2,相应几率 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$.

6.9. $\boldsymbol{S}_{12}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2,\ \boldsymbol{S}_{123}=\boldsymbol{S}_1+\boldsymbol{S}_2+\boldsymbol{S}_3\quad S_{12}^2=S'(S'+1),\ S'=0,1$

$S_{123}^2=S(S+1),\ S=\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{3}{2};$

$E_{SS'}$ 分别是 $\frac{A}{4}+\frac{B}{2},\ \frac{A}{4}-B,\ -\frac{3}{4}A$,简并度分别是 4,2,2.

6.10. $\mu=0.31\mu_N,\ \mu_N=\frac{e\hbar}{2m_pc}.$

6.11. (i) 左$\hbar$,左$\hbar$ (ii) 0 (iii) $\frac{3}{16\pi}\sin^2A.$

6.12. (i) $\sqrt{\frac{1}{3}},\sqrt{\frac{2}{3}}$ (ii) $I=3/2\Delta$ 共振态 $\sigma_a:\sigma_b:\sigma_c=1:\frac{1}{9}:\frac{2}{9}$,

$I=1/2N^*$ 共振态 $\sigma_a:\sigma_b:\sigma_c=0:\frac{4}{9}:\frac{2}{9}.$

6.13. (i) $|\psi(t)\rangle=\cos\frac{1}{2}\gamma Bt|+\rangle-\sin\frac{1}{2}\gamma Bt|-\rangle.$

(ii) $\langle S_x\rangle=\frac{1}{2}\hbar\cos\gamma Bt,\ \langle S_y\rangle=0,\ \langle S_z\rangle=-\frac{1}{2}\hbar\sin\gamma Bt.$

6.14. (i) $E_1=\frac{\Delta E}{4}-\frac{1}{2}|g_1+g_2|\mu_0H,\ E_2=\frac{\Delta E}{4}(2\sqrt{1+x^2}-1),$

$E_3=-\frac{\Delta E}{4}(2\sqrt{1+x^2}+1),E_4=\frac{\Delta E}{4}+\frac{1}{2}(g_1+g_2)\mu_0H.$

(ii) $p(t)=1-\frac{1}{1+x^2}\sin^2(\sqrt{1+x^2}\Delta Et/2\hbar).$

6.15. $E=\hbar\frac{|e|B}{2m_ec}[(2n+1)+(|m|-m)]+\frac{p_z^2}{2m_e}\quad n=0,1,2,\cdots,m=0,\pm1,\pm2,\cdots$

6.16. $E_{nmk}=\hbar\sqrt{\omega^2+\omega_0^2}(2n+|m|+1)+\hbar\omega m+\hbar\omega_0\left(k+\frac{1}{2}\right)$

其中 $\omega=\frac{eH}{2m_ec},\ n=0,1,2,\cdots\quad m=0,\pm1,\pm2,\cdots\quad k=0,1,2,\cdots$

6.17. $w\left(\frac{1}{2},-\frac{1}{2}\right)=\frac{\sin^2A}{1+q^2-2q\cos A}\sin^2\left[\frac{t}{2}\omega(1-2q\cos A+q^2)^{\frac{1}{2}}\right]$

$q=\frac{\omega_0}{\omega}$, ω_0 拉摩频率.

6.19. (i) $E_n=\frac{n^2\hbar^2}{2mR^2}$,(ii) $E_n=\frac{1}{2m}\left(\frac{n\hbar}{R}-\frac{qBR}{2c}\right)^2$,(iii) 同(ii),

(iv) $E_n = -qER + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\sqrt{\frac{qE}{mR}}$,(v) $E_n = \frac{n\hbar}{Rc}$ (vi) 同(v).

6.20. (i) $K = \frac{M^2 g}{2\pi\hbar^2}$ (ii) $E_K = 0.039\text{eV}$. (iii) 20.

6.21. $\Delta E = \frac{A\hbar^2}{4}$(二度简并), $-\frac{A\hbar^2}{4} \pm \sqrt{\frac{A^2\hbar^4}{4} + \frac{e^2\hbar^2 B^2}{m^2c^2}}$.

第七章

7.1. $\frac{\pi^2 m^2 \alpha^2}{k^2\hbar^4}\frac{1}{4\sin^2\frac{A}{2}}$.

7.2. $Q \approx 4\pi\delta_0^2 = \frac{8\pi m\alpha k^2}{\hbar^2}$.

7.3. $\sigma/(\theta) = \frac{\pi m^2 U_0^2}{4\hbar^4\alpha^6}e^{-\frac{K^2}{2\alpha^2}}$.

7.4. $$\sigma/(\theta) = \frac{4m}{K^4\hbar^4}\left\{ze^2(1-\cos Ka) + \frac{1}{b}\left[a^2\cos Ka - \frac{2a}{K}\sin Ka + \frac{2}{K^2}(1-\cos Ka)\right\}^2.$$

7.5. $\frac{m^2 V_0^2}{2\pi^2\hbar^4}[1+\cos(2ka\sin\theta\cos\varphi)]$.

7.7. $E \to 0, k \to 0$ 时, $\sigma/(E) = \frac{2\pi\hbar^2}{mE}$.

7.8. (i) $C = \frac{\hbar^2}{2ma}$ (ii) $\frac{4\pi a^2}{\left(1 - \frac{2mac}{\hbar^2}\right)^2}$.

7.9. (ii) $R = \frac{m^2V^2}{\hbar^4 k^4}\sin^2 ka$.

7.11. $4\pi a^2[\text{tg}k_0a/k_0a - 1]^2$.

7.12. $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma(\theta = 0)\exp\left[-2(ka)^2\sin\frac{2\theta}{2}\right]$.

7.13. $\sigma(0) = m^2e^2A^2/9\hbar^4$.

第八章

8.3. 对称:10,不对称:6.

8.4. (ii) $\frac{1}{2}\frac{(f_3 - f_1)^2}{f_3^2 + f_1^2}$ (iii) $1 + 2(f_3 - f_1)^2/(f_1 + 3f_3)^2$.

8.5. $\dfrac{12A^2m^2}{\mu^2 + 4k^2\sin^2\dfrac{\theta}{2}}$.

8.6. $\dfrac{\partial\sigma_r}{\partial\Omega} = \dfrac{\pi m^2}{8\mu^3\hbar^4}\exp\left(-\dfrac{q^2}{2\mu}\right)\left(A + \dfrac{q^2B^2}{4\mu^2}\right) = \dfrac{\partial\sigma_\downarrow}{\partial\Omega}$, $q = \dfrac{2p}{\hbar}\sin\dfrac{\theta}{2}$.

8.10. $-\dfrac{\lambda^2}{\omega}$.

8.11. (ii) $\sum\limits_{\gamma}\dfrac{1}{E - 2\varepsilon_\gamma} = -\dfrac{1}{G}$.

8.13.
$$E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2}\frac{\gamma^4}{\left[n + \frac{1}{2} + \sqrt{\gamma^2 + \left(k + \frac{1}{2}\right)^2}\right]^2}; \left(\gamma^2 = \frac{2ma^2}{\hbar^2}D\right)$$
$$\overset{(k\ll\gamma)}{\approx} -D + \hbar\omega_0\left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2ma^2}\left(k + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3\hbar^2}{2ma^2}\left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$
$$-\frac{3\hbar^3\left(k + \frac{1}{2}\right)\left(n + \frac{1}{2}\right)}{2m^2a^4\omega_0}; \left(\omega_0 = \sqrt{\frac{2D}{ma^2}}\right).$$

8.14. $E_n = \hbar\omega\left(n + \dfrac{1}{2}\right) - \dfrac{\hbar^2\omega^2}{4D}\left(n + \dfrac{1}{2}\right)^2$, $\left(\omega = 4\beta\sqrt{\dfrac{D}{4ma^2}}\right)$.

第九章

9.1.
$$K = \left(\frac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{3/2}\left(\frac{\omega T/2}{\sin\omega T/2}\right)\exp\left(\frac{im\omega}{2\hbar}\left\{\frac{(z_b - z_a)^2}{T}\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{\omega}{2}\cot\frac{\omega T}{2}[(x_b - x_a)^2 + (y_b - y_a)^2] + \omega(x_ay_b - x_by_a)\right\}\right)$$
$T = (t_b - t_a)$, $\omega = eB/mc$.

9.3. $K = \left(\dfrac{m}{2\pi i\hbar T}\right)^{1/2}\exp\dfrac{i}{\hbar}\left[\dfrac{m(x_b - x_a)^2}{2T} + \dfrac{1}{2}fT(x_a + x_b) - \dfrac{f^2T^3}{24}\right]$.

9.6.
$$K = \sqrt{\frac{m}{2\pi i(t_2 - t_1)}}\exp(iS[x_{cl}(t)]),$$
$$S[x_{cl}(t)] = \frac{m}{2}\frac{(x_2 - x_1)^2}{t_2 - t_1} - \frac{mg}{2}(t_2 - t_1)(x_2 + x_1) - \frac{mg^2}{24}(t_2 - t_1)^3.$$

第十章

10.4. 决定 $s_{1/2}$ 态能级方程是

$$\tan[R_0\sqrt{(E + V_0)^2 - m^2}]\times$$

$$\times \sqrt{\frac{E+V_0+m}{E+V_0-m}}\left[\frac{1}{R_0}\left(\frac{1}{E+V_0+m}-\frac{1}{E+m}\right)-\sqrt{\frac{m-E}{m+E}}\right]=1.$$

决定 $p_{1/2}$ 态的能级方程是

$$\tan\left[R_0\sqrt{(E+V_0)^2-m^2}\right]\times$$

$$\times \sqrt{\frac{E+V_0-m}{E+V_0+m}}\left[\frac{1}{R_0}\left(\frac{1}{E+V_0+m}-\frac{1}{m-E}\right)+\sqrt{\frac{m+E}{m-E}}\right]=1.$$

10.5. $$E=mc^2\left\{\frac{-\alpha'\alpha''}{\alpha'^2+\left(n-j-\frac{1}{2}+\gamma\right)^2}\pm\right.$$

$$\left.\sqrt{\left[\left(\frac{\alpha'\alpha''}{\alpha'^2+(n-j+\frac{1}{2}+\gamma)^2}\right)^2-\frac{\alpha''^2-\left(n-j-\frac{1}{2}+\gamma\right)^2}{\alpha'^2+\left(n-j-\frac{1}{2}+\gamma\right)^2}\right]}\right\}$$

式中 $\gamma=\pm\sqrt{\kappa^2-\alpha'^2+\alpha''^2}$.

10.10. $1/[1+(mV/k_1k)^2\sin^2(k,a)]$, $k^2=2mE$, $k_1^2=2m(E-V)$.